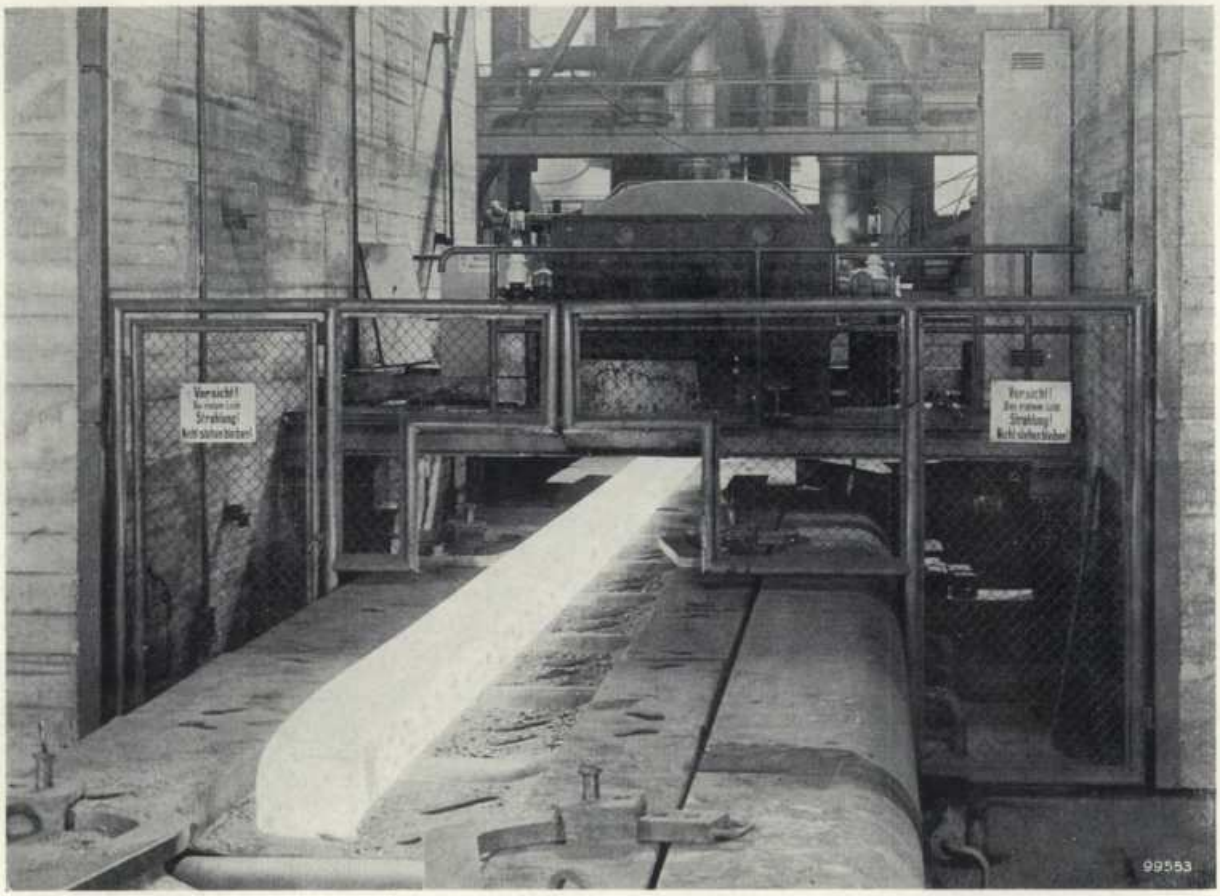
www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

JAARGANG 21, 1959, no. 10 blz. 273-312 Verschenen 21 januari 1960

Philips Technisch Tijdschrift

BEHANDELEND TECHNISCHE VRAAGSTUKKEN
SAMENHANGENDE MET DE PRODUKTEN, WERKWIJZEN EN ONDERZOEKINGEN
VAN DE N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN



RÖNTGENONDERZOEK VAN HETE BLOKKEN STAAL IN EEN WALSERIJ

door W. J. OOSTERKAMP, J. PROPER en M. C. TEVES. 620.179.152:621.771

In de staalfabrieken wordt het vloeibare staal, dat in siemensmartinovens, thomasconverters of elektro-ovens bereid is, uitgegoten in ijzeren vormen, waarin het stolt tot blokken, met een gewicht van enige tonnen. Na het stollen, maar vóór het verder afkoelen, worden de blokken uit de vormen genomen en uitgewalst tot zg. voorblokken, van omstreeks 10 meter lengte en met een doorsnede van b.v. 200×200 mm² of groter. Veelal worden deze voorblokken dadelijk aansluitend nog verder uitgewalst, tot staven of profielijzer van slechts enkele cm dikte.

Bij dit fabricageproces wordt men geconfronteerd met het probleem van de gietholten, die tijdens het stollen in het staal ontstaan en die, voor zover ze niet door het uitwalsen worden dichtgelast, plaatselijke verzwakkingen in het afgeleverde materiaal veroorzaken. Dit laatste geldt ook voor slakinsluitsels die in het staal terecht zijn gekomen. De ervaring leert dat dergelijke holten en insluitsels bijzonder vaak optreden in het voorste deel (de zg. kop) van het voorblok, zodat het dan ook een vaste regel is, hier een stuk van enkele meters lengte af te snijden en bij het afval te voegen. Inspectie van het snijvlak op de aanwezigheid van doorgesneden holten of insluitsels doet blijken of men te weinig afgesneden heeft. De waarneming daarvan aan het gloeiende staal is echter niet erg

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

duidelijk. Derhalve is de kans groot dat men inderdaad te weinig afsnijdt, waardoor materiaal van slechte kwaliteit verder verwerkt wordt, of dat men — veiligheidshalve — te veel afsnijdt, waardoor goed materiaal verloren gaat.

Het ligt voor de hand dat een röntgendoorlichting van het hete voorblok, tijdens het walsen, een belangrijke besparing van materiaal en tevens een grotere betrouwbaarheid mogelijk zou maken. Bovendien zou men kunnen controleren of er behalve in de kop ook in andere delen van het voorblok fouten zitten, en het zou ten slotte praktisch mogelijk worden — en dat is misschien nog wel het belangrijkste — de invloed van talrijke factoren in de fabricage op de vorming van gietholten en andere fouten op eenvoudige wijze na te gaan. Dit is immers ook de gang van zaken geweest bij de invoering van het röntgenonderzoek van lasnaden, dat als routinemethode grote betekenis verkregen heeft maar ook ertoe bijdroeg dat men de lastechniek aanzienlijk heeft kunnen verbeteren [1]).

Men heeft hier te maken met holten of insluitsels van slechts enkele millimeters dwarsafmeting, die in een blok staal van op zijn minst 200 mm dikte moeten worden opgespoord, terwijl dit bovendien met een zekere snelheid aan de waarnemer voorbijglijdt, b.v. met enige tientallen cm/sec. Voor deze opsporing zijn de normale röntgenapparaten voor macroscopisch materiaalonderzoek, die b.v. werken met röntgenstralen tot 300 keV, ten enenmale ontoereikend: de halveringsdikte van staal bedraagt voor 300-keV-straling 6,5 mm, deze straling wordt dus door 200 mm staal verzwakt met een factor ongeveer 2^{-30} ofwel 10^{-9}!

Door enkele medewerkers van Phoenix-Rheinrohr AG te Düsseldorf werd een plan ontworpen om met gebruikmaking van een aantal moderne hulpmiddelen, omvattende een bètatron als stralenbron, een röntgenbeeldversterker en een industriële televisieketen, dit probleem aan te pakken. Een aantal voorbereidende metingen en onderzoekingen, waarvoor door Philips een (voor andere doeleinden geconstrueerde) speciale röntgenbeeldversterker ter beschikking werd gesteld, leidde tot de conclusie dat men met de genoemde middelen aan de gestelde eisen zou kunnen voldoen. In een walserij van Phoenix-Rheinrohr werd hierna een proefopstelling gemaakt, waarmee enkele duizenden hete voorblokken werden doorgelicht. Van deze opstelling en van de verkregen resultaten geven we hier enkele bijzonderheden [2]).

Het bètatron dat in de opstelling als stralenbron dient en dat een produkt is van Brown Boveri (Zwitserland), levert röntgenstralen tot 31 MeV. Met deze uiterst harde straling kan men relatief grote materiaaldikten doorstralen, vooral daar het bètatron een behoorlijke intensiteit geeft, vergelijkbaar met die van een röntgenapparaat voor 300 kV, 10 mA. De genoemde röntgenenergie van ca. 30 miljoen elektronvolt is overigens ook ongeveer de gunstigste die men in dit geval kan kiezen. Het doordringingsvermogen voor staal is omtrent deze energie het grootst, bij nog hardere röntgenstralen neemt de absorptie in staal weer toe, daar het proces van paarvorming steeds belangrijker gaat worden. Toch is voor de 31-MeV-straling de halveringsdikte van staal nog veel kleiner dan ons object, nl. 34 mm. Na passeren van 200 mm staal is de intensiteit dus tot ca. 2^{-6} of ruwweg 1% van de aanvankelijke gereduceerd. Waarneming bij deze geringe resterende intensiteit wordt mogelijk door de reeds vermelde röntgenbeeldversterker, die we aanstonds nog nader zullen bespreken. Als derde onderdeel van de opstelling werd hierboven genoemd een industriële televisie-installatie. Deze installatie, die uitgerust is met een beeldorthicon en die ter beschikking gesteld werd door Fernseh GmbH te Darmstadt, dient voor het gadeslaan van het kijkscherm van de beeldversterkerbuis. Het kijkscherm wordt op de gebruikelijke wijze door een tandemoptiek op ware grootte afgebeeld op de fotokatode van de beeldorthicon. Het gebruik van televisie levert in de opstelling verscheidene voordelen. In de eerste plaats is dit de gemakkelijkste oplossing voor een veilige plaatsing van de waarnemer (die zich natuurlijk niet rechtstreeks achter het kijkscherm van de beeldversterker mag bevinden, waar nog een gevaarlijk restant van 31-MeV-straling aanwezig is). Verder maakt het televisiesysteem met de zeer gevoelige beeldorthicon een helderheidsversterking mogelijk, die de versterking door de röntgenbeeldversterker nog ondersteunt, en ten slotte kan men in de televisieketen op eenvoudige wijze een contrastversterking realiseren [3]). Dank zij deze gunstige factoren

[1]) Een andere niet-destructieve onderzoekmethode waaraan men zou kunnen denken, is het onderzoek met ultrasone trillingen. Voor het onderzoek van de hete voorblokken komt deze methode echter niet in aanmerking, daar bij de desbetreffende temperaturen de demping in het materiaal veel te groot is.

[2]) Voor een uitvoerig verslag, zie W. Lückerath, K. Fink en R. Flossmann, Stahl und Eisen **79**, 1637, 1959 (no. 22).

[3]) Beïnvloeding van het contrast, hoewel meestal niet ter versterking hiervan maar juist ter verzwakking, wordt in de televisie geregeld toegepast, met behulp van een zg. gammacorrector. Zie b.v. Philips techn. T. **15**, 223 e.v., 1953. De daar beschreven schakeling laat een contrastversterking tot 1,5× toe. Voor de in ons geval gewenste, veel grotere, contrastversterking worden andere schakelingen gebruikt.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

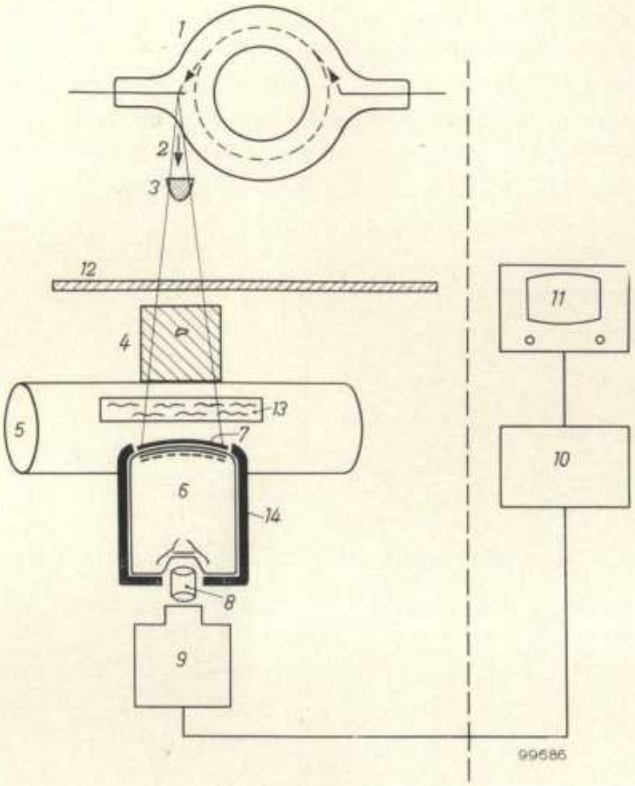


Fig. 1. Schematische doorsnede van de proefopstelling van Phoenix-Rheinrohr te Düsseldorf, voor het doorlichten van gloeiende blokken staal bij het walsen. *1* bètatronbuis. *2* bundel van 31-MeV-röntgenstraling. *3* koperen egalisatielichaam. *4* te doorlichten blok staal, dat op een reeks rollen *5* onder het bètatron door glijdt. *6* röntgenbeeldversterker met laag lood *7* vóór het intreevenster. *8* optiek. *9* televisie-opneembuis. *10* televisie-apparatuur met weergeefbuis *11*. *12* aluminium plaat en *13* waterkoeling, waardoor resp. het bètatron en de beeldversterkerbuis beschermd worden tegen de warmtestraling van het gloeiende staal. *14* loden mantel, die zorgt dat geen verstrooide röntgenstraling tot de beeldversterker doordringt.

wordt in de beschreven opstelling een aanzienlijk betere detailwaarneembaarheid verkregen dan wanneer men het kijkscherm via een spiegel en een telescoop bekijkt — een methode die, hoewel veilig voor de waarnemer, voor het werken in de walserij toch geen redelijke propositie is.

Contrastversterking in de televisieketen kan men in het beschouwde geval in ruime mate toepassen, omdat men bij het doorlichten van de vierkante blokken staal een gelijkmatige helderheid in het hele gezichtsveld verkrijgt. De intensiteitsverdeling dwars over de röntgenbundel die het bètatron levert, is daartoe ook geëgaliseerd, met behulp van een voor het uittreevenster van het bètatron geplaatst correctielichaam van geschikte vorm.

In *fig. 1* en *2* is de gehele opstelling geschetst, met nog enkele details, die in de bijschriften zijn toegelicht.

De röntgenbeeldversterker werkt volgens het principe dat reeds herhaaldelijk in dit tijdschrift is beschreven. Op een röntgenscherm wordt een fluorescerend beeld opgewekt, de fotonen hiervan maken elektronen vrij uit een fotokatode, die op het röntgenscherm aangebracht is, en deze elektronen worden door een hoge spanning (25 kV) versneld en gefocusseerd op een tweede fluorescerende scherm, het kijkscherm. De aan Phoenix-

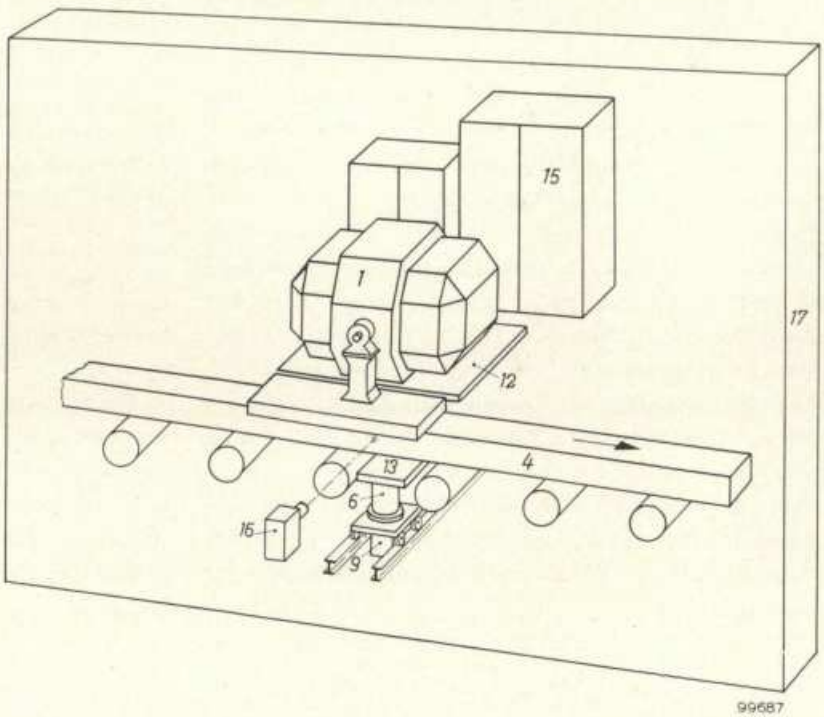


Fig. 2. Schets van de proefopstelling. Nummers als in fig. 1. Verder betekent: *15* voedingsapparatuur van het bètatron. *16* tweede televisiecamera, waarmee de waarnemer de beweging van het voorblok kan controleren. *17* een van de betonnen muurtjes, die de omgeving zo goed mogelijk tegen verstrooide straling uit het voorblok beschermen (zie ook de titelfoto). De beeldversterker *6* en de opneembuis *9* zijn op een slede gemonteerd, waarop zij gemakkelijk in zijdelingse richting kunnen worden verplaatst.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Rheinrohr ter beschikking gestelde beeldversterker (*fig. 3*) had een buiswand geheel van aluminium, werkte met een elektronenoptische verkleining van ruim 10×, leverde een totale helderheidsversterking van ca. 1200× en bezat een gezichtsveld van 22 cm diameter, d.i. even groot als dat van op de binnenzijde van het venster is aangebracht, ca. 4000 fotonen fluorescentielicht per elektron op. Het verdere mechanisme is dan hetzelfde als hierboven werd gerecapituleerd. Voor elk 10-MeV-elektron uit het loodscherm krijgt men ten slotte 400 000 lichtfotonen uit het kijkscherm.

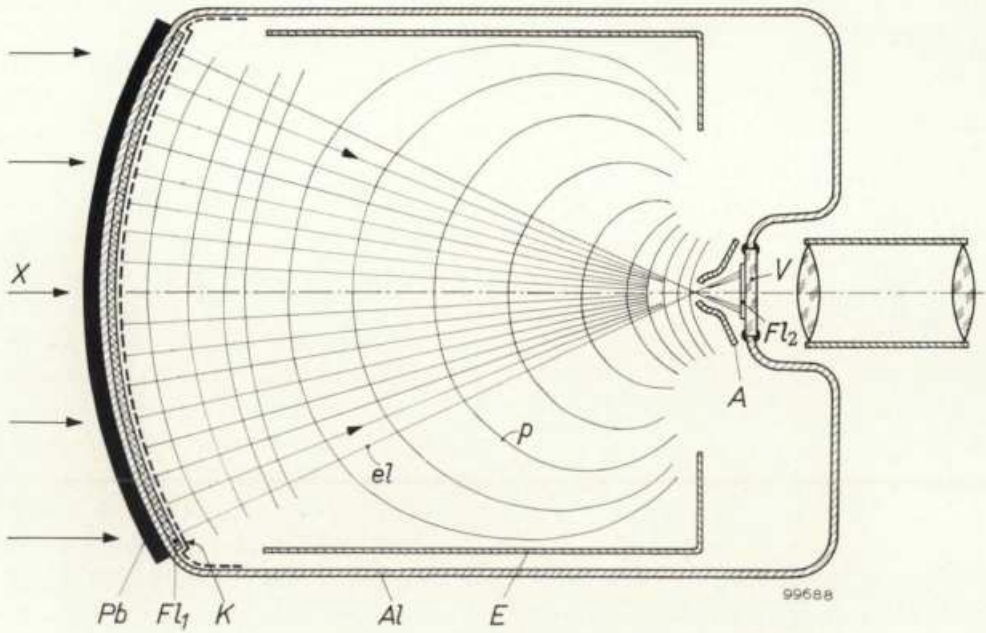


Fig. 3. Doorsnede van de 22-cm-röntgenbeeldversterker die door Philips voor de opstelling van Phoenix-Rheinrohr ter beschikking werd gesteld. *Al* aluminium buiswand. Fl_1 röntgenscherm. *K* fotokatode. *E* focusseerelektrode. *A* anode. Fl_2 kijkscherm. *V* glazen kijkvenster. Binnen de buis zijn een aantal doorsneden van equipotentiaalvlakken (*p*) en een aantal elektronenbanen (*el*) aangegeven. Buiten op de aluminiumwand ter plaatse van het röntgenscherm werd voor de proeven een laag lood *Pb* aangebracht, waarin de 31-MeV-röntgenstraling (*X*) elektronen vrijmaakt.

de onlangs geïntroduceerde beeldversterker voor medische toepassingen. Dit gezichtsveld ligt tussen die van de eerder beschreven types, van 12,5 cm en 28 cm, in [4]). Om de beeldversterker in combinatie met het bètatron te kunnen gebruiken, brachten we op de buitenzijde van het aluminium venster van de versterker een laagje lood ter dikte van 2 mm aan. Van de 31-MeV-röntgenstraling wordt nl. slechts een minieme fractie rechtstreeks in het röntgenscherm geabsorbeerd en voor het opwekken van fluorescentielicht gebruikt. In het lood echter maken de 31-MeV-röntgenstralen elektronen vrij, die een energie van ca. 10 MeV bezitten en in richtingen lopen die slechts heel weinig van de richting der röntgenstralen afwijken. Deze elektronen passeren zonder noemenswaardige verstrooiing het aluminium venster (dit is slechts 1 mm dik) en wekken in het röntgenscherm, dat

Men ga hier niet verder zonder even te mijmeren over de wondere wegen die een uitbundig toegepaste elektronentechniek in dit geval bewandelt: elektronen, versneld in het bètatron, wekken in de trefplaat röntgenfotonen op, deze laat men na doorlopen van het object weer elektronen vrijmaken in het loodscherm, deze produceren in het röntgenscherm lichtfotonen, deze maken in de fotokatode op hun beurt elektronen vrij, en na versnelling produceren deze ten slotte in het kijkscherm weer lichtfotonen. We zwijgen dan nog maar over de estafetteloop van elektronen waarmee de in de röntgenfotonen vervatte informatie doorgegeven wordt in de televisieketen, totdat de lichtfotonen van de katodestraalbuis het oog van de waarnemer bereiken.

De zeer grote versterking in de röntgenbeeldversterker (en in de televisieketen) brengt geen verbetering in het feit dat de informatie, bij aankomst aan de beeldversterker, slechts door een relatief gering aantal röntgenquanta gedragen wordt. Een sterke „ruis" in het beeld is dus onvermijdelijk [5]).

[4]) M. C. Teves en T. Tol, Elektronische versterking van röntgenbeelden, Philips techn. T. **14**, 65-75, 1952 (beschrijving van de 12,5-cm-buis). De 28-cm-buis is kort beschreven in Philips techn. T. **20**, 305, 1958 (no. 10).

[5]) Zie voor nadere toelichting omtrent deze röntgenruis: T. Tol en W. J. Oosterkamp, Toepassing van de röntgenbeeldversterker, II. De zichtbaarheid van kleine objectdetails, Philips techn. T. **17**, 68-73, 1955.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Om de invloed hiervan te verminderen, werd de televisieweergeefbuis voorzien van een nalichtend beeldscherm, waarin dus in elk beeldelement over een zekere tijd geïntegreerd wordt. Natuurlijk mocht de nalichttijd niet heel groot zijn, daar men bij het voortglijdende blok staal te maken heeft met een bewegend object.

Ondanks de resterende ruis werden met de proefopstelling verrassend goede resultaten geboekt.

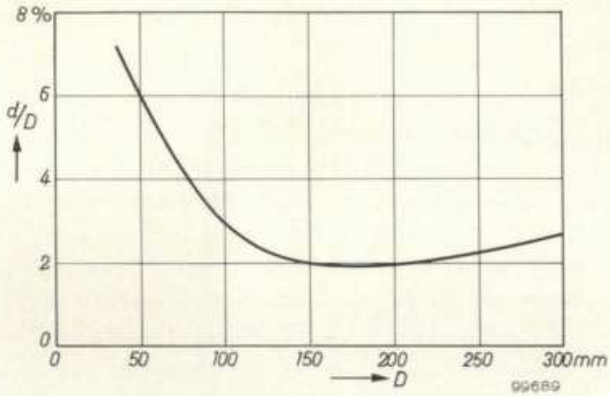


Fig. 4. Waarneembaarheid van dunne draadjes op een blok staal (penetrameterproef), bij doorlichting met de beschreven opstelling. Uitgezet is de procentuele dikte (d/D) van het dunste nog waarneembare draadje als functie van de dikte D van het staal.

Metingen van de dikte der dunste nog waarneembare draden (penetrameterproef) leverden het in *fig. 4* weergegeven resultaat. Bij doorlichting van een blok staal van 200 mm dikte kunnen blijkens deze grafiek stalen draadjes van 4 mm dikte op het blok nog waargenomen worden. Een statistische uitwerking van de door Phoenix-Rheinrohr aan enige duizenden gloeiende blokken geconstateerde gietfouten — waarbij de fouten achteraf aan de afgekoelde en doorgezaagde blokken nader werden bekeken — leidde tot de conclusie dat 50% van alle aanwezige gietholten van 3 mm diepte bij de doorlichting worden ontdekt, en 90% van alle aanwezige gietholten van 7 mm diepte.

Samenvatting. In een staalfabriek is het ter verbetering van de kwaliteit van het afgeleverde materiaal en ter voorkoming van onnodige materiaalverliezen wenselijk, reeds tijdens het walsen van de gloeiende „voorblokken" (doorsnede b.v. 200×200 mm²) gietholten en slakinsluitsels hierin te kunnen aantonen. Door medewerkers van Phoenix-Rheinrohr AG te Düsseldorf werd te dien einde een proefopstelling ontworpen en uitgevoerd, waarin de blokken staal doorstraald werden met 31-MeV-röntgenstraling, afkomstig van een bètatron, terwijl de waarneming geschiedde met een speciale röntgenbeeldversterker (gezichtsveld 22 cm diameter) en een industriële televisie-installatie. Bij het doorlichten van enige duizenden voorblokken werd gevonden dat 50% van alle gietholten van 3 mm diepte werden ontdekt, en 90% van alle holten van 7 mm.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

KERNSPINRESONANTIE

door D. J. KROON. 539.143.42.082.722.56:620.18

Door middel van kernspinresonantie kunnen magnetische absorptiespectra worden opgenomen van vaste stoffen en vloeistoffen, waaruit belangrijke gegevens over de structuur van deze stoffen kunnen worden afgeleid. In onderstaand artikel wordt, na een eenvoudige theoretische uiteenzetting, nader ingegaan op de benodigde apparatuur en op een aantal toepassingen. Hierbij blijkt het nut van de methode, zowel bij het zuiver wetenschappelijk stofonderzoek als bij routineonderzoek in diverse industrieën.

Inleiding

Tot de jongste hulpmiddelen voor het onderzoek van gecondenseerde fazen (vaste stoffen en vloeistoffen) behoren die meetmethodes waarbij gezocht wordt naar een specifieke absorptie van langgolvige elektromagnetische straling, in het gebied der metergolven of centimetergolven. Naar het mechanisme van deze absorptie kunnen wij ze indelen in: paramagnetische resonantie, kernspinresonantie en cyclotronresonantie.

Bij de paramagnetische en de kernspinresonantie wordt de absorptie veroorzaakt door in de stof aanwezige elementaire magneetjes, de „spins" van respectievelijk elektronen en atoomkernen, die, bij aanwezigheid van een constant uitwendig magneetveld, worden blootgesteld aan een magnetisch wisselveld. De cyclotronresonantie ontstaat indien min of meer beweeglijke elektronen (b.v. in halfgeleiders), bij aanwezigheid van een constant uitwendig magneetveld, worden onderworpen aan een elektrisch wisselveld. In dit artikel zullen we ons beperken tot de kernspinresonantie. Over de hiermee verwante paramagnetische resonantie is enige tijd geleden in dit tijdschrift een artikel verschenen [1]), waarop we een enkele keer zullen teruggrijpen. In een aanhangsel van dit artikel wordt iets nader op de verschilpunten tussen paramagnetische en kernspinresonantie ingegaan.

Zoals reeds aangestipt, treedt kernspinresonantie op bij atoomkernen die een spin vertonen, d.w.z. een mechanisch en magnetisch moment. Dit is bij vele soorten kernen het geval, in principe bij al diegenen waarbij het aantal neutronen en het aantal protonen in de kern niet beide even zijn. Bekende voorbeelden van kernen die een zeer goed meetbaar effect (sterke absorptie) geven, zijn ^{19}F, ^{23}Na, ^{27}Al en ^{31}P, maar vooral ^{1}H, de waterstofkern (proton). De informatie die de kernspinresonantie kan leveren, is van velerlei aard. Waterstofatomen zijn in vele anorganische vaste stoffen aanwezig (b.v. in moleculen kristalwater) en in nagenoeg alle organische moleculen. De manier waarop de waterstofkernen hierin voorkomen, is van invloed op het resonantiespectrum (spectrale verdeling van de gemeten absorptie). Zo vertoont in een organische vloeistof iedere molecuulsoort die waterstof bevat, een eigen lijnenspectrum, dat derhalve dienen kan ter identificatie van het molecuul. Op deze wijze kan men mengsels van organische verbindingen analyseren. Apparaturen voor kernspinresonantie hebben daardoor een vaste plaats gekregen bij het routineonderzoek in de petroleumindustrie, de vetverwerkende industrie en de kunststoffenindustrie. In vaste stoffen blijkt de resonantiefrequentie van de H-kern zeer onscherp te zijn. Uit de spectrale verdeling van de absorptie kan men hier conclusies trekken over de rangschikking van H-ionen en andere ionen in het kristal en ook over de beweging van elektronen en ionen, diffusieverschijnselen, enz.

In een vroeger artikel in dit tijdschrift is uiteengezet dat het met behulp van kernspinresonantie ook mogelijk is nauwkeurig het veld van een magneet te meten [2]). Over deze toepassing komen wij bij de beschrijving van de apparatuur nog te spreken.

In de volgende hoofdstukken zal eerst een eenvoudige theorie van het verschijnsel der kernspinresonantie worden gegeven. Na een beschrijving van de meetapparatuur volgen dan, ter illustratie, enkele voorbeelden van problemen die met de methode der kernspinresonantie bestudeerd zijn.

Bij de beschrijving der apparatuur zal onderscheid gemaakt worden tussen metingen aan vaste stoffen en metingen aan vloeistoffen. De metingen aan deze twee aggregatietoestanden vereisen namelijk wegens het verschillend karakter der spectra een verschillende techniek.

[1]) J. S. van Wieringen, Paramagnetische resonantie, Philips techn. T. **19**, 325-337, 1957.

[2]) H. G. Beljers, Drie methodes voor het meten van magnetostatische velden, III. Meting met behulp van protonresonantie, Philips techn. T. **14**, 341-348, 1952.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Voor het bepalen van kristalstructuren beschikt men ook over de, reeds langer bekende, methodes van de röntgendiffractie en de infraroodabsorptie. Het is van belang hier op te merken dat deze methodes, voor zover het betreft het aantonen en lokaliseren van waterstofatomen, minder geschikt zijn.

De röntgendiffractie berust op de verstrooiing van röntgenstraling door de atomen of ionen waaruit een kristalrooster is opgebouwd. Deze verstrooiing neemt sterk af met afnemend atoomnummer van het atoom of ion. H-ionen verstrooien de straling zo weinig dat men alleen langs zeer indirecte weg uit röntgendiffractiemetingen iets hierover te weten kan komen. De verwante methode der neutronendiffractie is voor H-ionen beter en zelfs bijzonder goed bruikbaar [3]). Deze methode kan echter slechts worden toegepast in laboratoria die verbonden zijn aan een hiervoor geschikte kernreactor. Ook is het bij dit onderzoek vaak gewenst de waterstofionen (protonen) te vervangen door ionen van zware waterstof (deuteronen), hetgeen uiteraard slechts in speciale gevallen uitvoerbaar is [4]).

De infraroodabsorptie van aan zuurstof gebonden waterstofatomen (OH-trillingen) is gemakkelijk meetbaar. De frequentie van deze trillingen hangt sterk af van de omgeving van de OH-groep, en men kan dan vaak constateren dat de OH-groep op diverse plaatsen in het kristal voorkomt. De interpretatie van de metingen is echter meestal zeer ingewikkeld, en de verkregen informatie is voor een bepaling van de kristalstructuur in het algemeen niet voldoende. Bovendien vereist de meting een zekere doorzichtigheid van het preparaat, die vaak slechts met behulp van kunstgrepen kan worden verkregen.

De methode der kernspinresonantie vormt dus voor structuurbepalingen een uitstekende aanvulling op de oudere methodes.

Historische opmerking

Reeds in 1936 voorspelde de Nederlandse fysicus C. J. Gorter de mogelijkheid dat elektromagnetische golven in een vaste stof zouden worden geabsorbeerd door toedoen van de atoomkernen, indien deze in een uitwendig magneetveld zijn geplaatst. Zijn experimenten leverden toen geen resultaat op. Achteraf is gebleken dat de stoffen waarmee de proeven gedaan werden, toevallig een zeer klein effect vertoonden, zodat het falen van het experiment hoofdzakelijk hieraan te wijten was. Enige jaren later echter leverden, mede dank zij de vorderingen in de hoogfrequentietechniek, onafhankelijk van elkaar en met verschillende meetmethodes, de fysici F. Bloch en E. M. Purcell het bewijs van de juistheid van Gorter's theorie. In 1952 werd daarvoor aan deze beide Amerikaanse onderzoekers de Nobelprijs voor Natuurkunde toegekend.

[3]) G. E. Bacon, Neutron diffraction, Oxford Univ. Press, Londen 1955.
Zie ook G. E. Bacon, Ned. T. Natuurk. **25**, 5, 1959 (no. 1).

[4]) G. R. Ringo, Neutron diffraction and interference, § 36, Handb. Physik, deel **32**, Springer, Berlijn 1957, blz. 603.
J. A. Goedkoop en B. O. Loopstra, Ned. T. Natuurk. **25**, 29, 1959 (no. 2).

Beknopte theorie van de kernspinresonantie

Een atoomkern bezit, behalve massa en elektrische lading, in het algemeen een mechanisch en een magnetisch moment. In de klassieke beschrijvingswijze kan men zich voorstellen dat de atoomkern zich gedraagt als een snel draaiende magnetische tol, met een magnetisatie in de richting van de draaiingsas. De quantumtheorie eist dat, als men op de kern een constant uitwendig magneetveld laat inwerken, de tol zich met zijn rotatie-as slechts op enkele discrete wijzen kan instellen ten opzichte van de richting van het magnetische veld, waarbij de as van de tol een precessiebeweging om de veldrichting uitvoert. Het aantal mogelijke instellingen hangt af van de grootte van het mechanische moment. Voor waterstofkernen (protonen) zijn twee instellingen mogelijk, nl. in de richting van het veld en tegengesteld hieraan. Voor andere kernen is het aantal mogelijke instellingen twee of meer (fluor 2, natrium 4, bismut 10).

De energie van het kernmagneetje in het magneetveld bedraagt

$$E = \mu B \cos \vartheta,$$

waarin μ de grootte van het magnetische moment is, B de veldsterkte (inductie) en ϑ de hoek tussen magneetje en uitwendig veld (*fig. 1*). De mogelijke

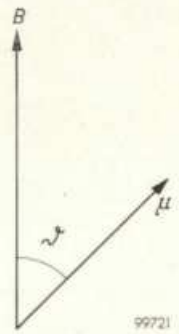


Fig. 1. Magnetische dipool (moment μ) in een magneetveld B.

waarden van cos ϑ worden gegeven door de formule:

$$\cos \vartheta = \frac{m_I}{\sqrt{I(I+1)}},$$

waarin I, het spinquantumgetal van de kern, een veelvoud is van $\frac{1}{2}$, terwijl m_I een aantal $(2I)$ discrete waarden kan aannemen, die telkens 1 verschillen, met als uiterste waarden I en $-I$. Men kan E ook schrijven in de vorm:

$$E = \mu_z B \frac{m_I}{I}.$$

Hierin stelt $\mu_z = \mu\sqrt{I/(I+1)}$ de grootst mogelijke

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

projectie van μ op de veldrichting voor. Voor μ geldt de formule:

$$\mu = g \sqrt{I(I+1)}\, \frac{e\,h}{4\pi m_p}, \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

waarin e en m_p lading en massa van het proton voorstellen en g een numerieke constante is, die voor elke kernsoort verschilt (in het algemeen ligt g tussen 0,1 en 10).

Voor waterstofkernen is $I = \frac{1}{2}$. Er zijn dus, zoals boven reeds is opgemerkt, slechts twee toestanden mogelijk. Het energieverschil tussen deze toestanden bedraagt

$$\Delta E = 2\mu_z B. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

In een uitwendig veld $B = 0{,}5$ Wb/m² [5000 gauss] is dit energieverschil van de orde van 10^{-26} J [10^{-7} elektronvolt].

Indien de kern tegelijkertijd wordt blootgesteld aan een constant magneetveld en een magnetisch wisselveld loodrecht daarop, dan bestaat de mogelijkheid dat de atoomkern overgaat van de ene toestand in de andere, waarbij een energiebedrag ter grootte van het verschil ΔE uit het wisselveld wordt opgenomen of daaraan wordt afgegeven. Voorwaarde voor het optreden van zulke overgangen is dat de frequentie f van het wisselveld voldoet aan:

$$f = \frac{\Delta E}{h}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

waarin h de constante van Planck voorstelt ($h = 6{,}62 \times 10^{-34}$ Js).

Elimineren wij ΔE uit de betrekkingen (2) en (3), dan vinden wij als voorwaarde voor resonantieabsorptie:

$$f = \frac{2\mu_z}{h} B, \quad \ldots\ldots \quad (4a)$$

of, door substitutie van μ_z (met formule 1) en $I = \frac{1}{2}$:

$$f = g \frac{e}{4\pi m_p} B. \quad \ldots\ldots \quad (4b)$$

Voor waterstofkernen is $\mu_z = 1{,}4 \times 10^{-26}$ Am². In het eerder genoemde veld $B = 0{,}5$ Wb/m² is dus $f = 21{,}3$ MHz.

De meetprocedure voor het waarnemen van de absorptie is in principe als volgt. Een monster van de stof, dat de te onderzoeken kernen in voldoende hoeveelheid bevat, wordt geplaatst in een spoel, die aangesloten wordt op een zwakke hoogfrequente bron van ongeveer de juiste frequentie. De spoel wordt tussen de polen van een magneet geplaatst en het magneetveld wordt langzaam gevarieerd. Op het ogenblik waarop het magneetveld B_0 en de meetfrequentie f_0 volgens formule (4a) bij elkaar passen, zal door de resonantie een kleine energieabsorptie optreden, die resulteert in een extra-demping in de spoel. Door deze laatste op te nemen in een geschikte schakeling, b.v. een deel van een meetbrug, kan deze demping worden gemeten en als functie van B worden geregistreerd. Dit is dan het magnetische absorptiespectrum. Op de rol die de relaxatie speelt voor het optreden van de absorptie, komen we nog te spreken.

Structuur van het absorptiespectrum

Uit het beschreven mechanisme zou volgen dat de resonantieabsorptie slechts optreedt bij één bepaalde frequentie, bepaald door (4a), of indien de frequentie f_0 gegeven is, bij één bepaalde inductie B_0, gegeven door:

$$B_0 = \frac{h}{2\mu_z} f_0.$$

Bij het uitvoeren van het experiment blijkt echter dat absorptie optreedt in een zeker gebied van B-waarden rondom B_0 en dat de geregistreerde absorptielijn dus een zekere breedte, eventueel een zekere structuur vertoont. Voor een deel kan men dit terugvoeren op het feit dat, terwijl men een veld B heeft aangebracht en gemeten, de onderzochte kernen zich soms in werkelijkheid bevinden in een veld dat een klein bedrag b van B verschilt. De resonantieconditie luidt dan:

$$B + b = \frac{h}{2\mu_z} f_0 = B_0$$

of

$$B = B_0 - b.$$

Absorptie treedt dus op bij een waarde B van het meetveld die van B_0 verschilt. Is b voor verschillende delen van het preparaat of voor verschillende soorten kernen verschillend, dan ontstaat een lijnenspectrum of een verbrede lijn. Men kan zich ook voorstellen dat men de proef zo uitvoerde dat het uitwendige veld (B_0) constant werd gehouden en de frequentie f werd gevarieerd. Dan zou resonantie optreden indien $f = f_0 + \Delta f = (2\mu_z/h)(B_0 + b)$, zodat $\Delta f = (2\mu_z/h)b$. Met $\Delta f = 1$ Hz correspondeert $b = 2 \times 10^{-8}$ Wb/m².

Er zijn diverse oorzaken aan te wijzen voor het optreden van velden b. De eerste oorzaak is feitelijk triviaal. Zij is van instrumentele aard en hangt samen met het niet volmaakt homogeen zijn van het magnetische veld. Hierdoor bevinden zich delen van het preparaat in een veld dat niet precies

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

gelijk is aan het veld B dat men denkt te hebben aangebracht. Door het gebruik van kleine preparaten en van magneten met een luchtspleet van grote verhouding diameter/lengte is deze verbreding meestal verwaarloosbaar klein te maken. Dit geldt althans bij vaste stoffen, waarbij door andere, nader te bespreken, oorzaken toch reeds sterke verbredingen in het spectrum optreden. Bij vloeistoffen, die in het algemeen een spectrum vertonen met scherpe resonantielijnen, is de instrumentele verbreding soms niet te verwaarlozen.

Een tweede oorzaak van instrumentele verbreding ontmoet men speciaal bij het opnemen van vaste-stofspectra. Zoals wij zullen zien, wordt daar meestal de meting uitgevoerd door vorming van een gemiddelde waarde in een gebiedje δB. Daar men δB niet oneindig klein kan maken, geeft dit ook aanleiding tot een verbreding (zie fig. 10*a*).

De verder te bespreken oorzaken van lijnverbreding en lijnstructuur zijn essentieel verbonden met de fysische condities waarin de kernen zich bij het onderzoek bevinden, en waaromtrent het absorptiespectrum ons dus informatie kan verschaffen.

Lokale velden in kristallen

Wij bepalen ons eerst tot het onderzoek van de vaste stof, dus van kristallen. In een kristal bevinden zich de kernen in een veld dat gelijk is aan het uitwendige, thans homogeen gedachte veld B, vermeerderd met de dipoolvelden van naburige kernen. Voor waterstofkernen is dit dipoolveld op een afstand van 1 Å van de orde van 10^{-3} Wb/m^2. Een kern die blootgesteld is aan een dipoolveld b, ondervindt in totaal een veld $B + b$. Bij resonantie is wederom $B + b = B_0$ en dus:

$$B = B_0 - b.$$

De resonantielijn is dan (in B-maat) over een afstand b verschoven.

Een veel voorkomend geval is dat van twee naburige protonen. Men krijgt hiermee te maken als men de absorptie van de twee protonen van een molecuul kristalwater (H-O-H) onderzoekt. Het veld b dat het ene proton ter plaatse van het andere veroorzaakt, hangt af van de afstand r der beide protonen en van de hoek ϑ die hun verbindingslijn insluit met het uitwendige veld B, volgens de formule:

$$b = \pm \frac{\mu_z}{r^3}(3\cos^2\vartheta - 1). \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Het $\pm$ teken komt daarvandaan dat het „storende" proton zich op twee wijzen in het veld B kan instellen. Voor één protonpaar krijgt men dan in plaats van één resonantiepiek twee pieken op onderlinge afstand $2b$. Wij zullen straks zien dat deze bewering, wat betreft de grootte van het effect, nog een correctie behoeft.

Zo is dus de situatie als men te doen heeft met een monokristal en daarin die protonenparen beschouwt die ten opzichte van de kristalassen een bepaalde stand innemen. Gaat men over van een monokristal op een poeder, dan heeft, voor de beschouwde soort paren, de hoek ϑ in ieder kristalletje van het poeder een andere waarde. Het resonantiepatroon wordt daardoor vervaagd tot een brede band, waarin echter nog steeds twee maxima te herkennen zijn.

Tot nu toe hielden we bij onze redenering slechts rekening met nabuurprotonen die een bepaald H-H-paar vormen, b.v. de protonen van een bepaald H-O-H-molecuul. Deze protonen zullen echter ook blootgesteld zijn aan de dipoolvelden van protonen die tot andere H-O-H-moleculen behoren, en ook aan de dipoolvelden van de andere kernen van het kristal. Dit geeft aanleiding tot een verdere vervaging van het absorptiepatroon. In *fig. 2* ziet

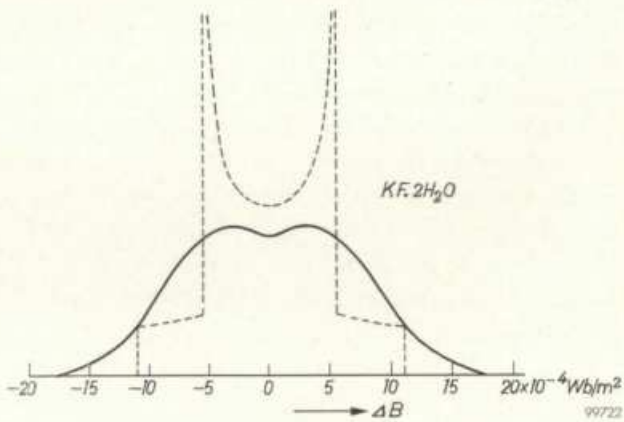


Fig. 2. Spectrum van de absorptie door protonresonantie in een poederpreparaat van kaliumfluoride ($KF.2H_2O$).
De gestippelde lijn geeft de theoretische vorm weer die het spectrum zou hebben indien alleen wisselwerking optrad tussen de protonen binnen één watermolecuul. Voor de berekening van deze lijn is als afstand tussen de maxima 11×10^{-4} Wb/m^2 gekozen, en de oppervlakte onder de lijn is gelijk gemaakt aan die onder de experimentele kromme.

men als voorbeeld hiervan de absorptie door protonresonantie van een poederpreparaat van kaliumfluoride ($KF.2H_2O$).

In het eenvoudige geval van één protonenpaar per molecuul is het vrij gemakkelijk de theoretische absorptiekromme te voorspellen en deze te vergelijken met het experiment. In meer gecompliceerde gevallen is dit niet goed mogelijk. Men beperkt zich dan tot de bepaling van het „tweede moment" van de gevonden verbrede lijn. Is de lijnvorm gegeven door:

$$y = f(B),$$

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

dan wordt het tweede moment gegeven door:

$$\overline{(\Delta B)^2} = \int (B - B_0)^2 y \, dB / \int y \, dB .$$

Heeft men uit het experiment de waarde van $\overline{(\Delta B)^2}$ bepaald, dan kan men deze vergelijken met de theoretische waarde, waarvoor Van Vleck de volgende formule heeft afgeleid [5]):

$$\overline{(\Delta B)^2} = C \sum_k \sum_{j>k} (3 \cos^2 \vartheta_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6} .$$

Hierin stelt r de afstand van een storend proton (j) tot het gestoorde proton (k) voor, ϑ_{jk} de hoek die de vector r maakt met het uitwendige veld, en C een zekere constante, die o.a. de magnetische momenten van de kernen bevat. De sommatie moet feitelijk uitgestrekt worden over alle protonen van een kristal, maar in de praktijk kan men zich beperken tot een gebiedje van b.v. 10 Å doorsnede.

Wij komen nu even terug op de grootte van de verbreding. Behalve de hiervoor beschreven „statische" beïnvloeding van de protonen onderling is er ook nog een „dynamische", als gevolg van het feit dat de protonen, door hun precessie om de veldrichting, in hun omgeving niet alleen een statisch veld maar ook wisselvelden opwekken. Het zou ons te ver voeren indien we hier zouden ingaan op de volledige quantummechanische behandeling [6]) van het probleem, waarbij de statische en de dynamische invloeden als één geheel worden behandeld. Het resultaat is echter vrij eenvoudig; het bestaat hierin dat de in de formules optredende uitdrukking $(3 \cos^2 \vartheta - 1)$ met een factor $\frac{3}{2}$ moet worden vermenigvuldigd, zodat de totale verbreding $\frac{3}{2}\times$ de statische wordt.

Beschouwt men twee protonen, dan kunnen deze zich op drie wijzen ten opzichte van het veld instellen: beide parallel, één parallel en één antiparallel, en beide antiparallel. Dit geeft aanleiding tot drie energieniveaus, met onderlinge afstand $\Delta E = 2\mu_z B$ (zie formule 2).

De onderlinge beïnvloeding werkt als een koppeling (men denke aan het bekende mechanische voorbeeld van twee gekoppelde slingers), waardoor de niveaus worden „gestoord". De afstanden der energieniveaus worden nu:

$$\Delta E = 2\mu_z B_0 \pm 3\mu_z^2 r^{-3} (3 \cos^2 \vartheta - 1).$$

Dit maakt dat resonantie wordt gevonden voor

$$B = B_0 \pm \tfrac{3}{2} \mu_z r^{-3} (3 \cos^2 \vartheta - 1), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

welke uitdrukking, op een factor $\frac{3}{2}$ na, in overeenstemming is met formule (5). Deze factor $\frac{3}{2}$ treedt niet op in de verbreding die het gevolg is van de beïnvloeding van protonen door andere kernen. Daar geeft de statische berekening het juiste resultaat.

[5]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168, 1948.
[6]) Zie b.v. E. R. Andrew, Nuclear magnetic resonance, Cambridge Univ. Press, Londen 1955, blz. 152-154, 240-242.

Wisselwerking met het kristalrooster

Behalve de wisselwerking van de protonen onderling en van de protonen met andere kernen is er nog een wisselwerking tussen de protonen en het totaal der atomen van het preparaat. Ook deze geeft aanleiding tot een extra-verbreding.

Men kan deze extra-verbreding in verband brengen met de zogenaamde onzekerheidsrelatie van Heisenberg. Deze leert ons dat de energie ΔE van een aangeslagen toestand slechts bepaald is op een bedrag δE na, dat gegeven is door:

$$\delta E \, \delta t \approx h. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

De grootheid δt die in deze formule optreedt, is in ons geval de „relaxatietijd" τ, die de volgende betekenis heeft. Bij afwezigheid van een uitwendig veld zijn, ten gevolge van het temperatuurevenwicht, de spinrichtingen willekeurig verdeeld. Zou men op een gegeven ogenblik alle spins evenwijdig plaatsen, dan zou, ten gevolge van de interactie met het rooster, deze rangschikking verdwijnen (relaxatie) volgens een formule:

$$\exp(-t/\tau).$$

In het geval van protonen in een vloeistof is τ van de orde van 10 s en dus $\tau^{-1} = 0{,}1$ Hz. Met behulp van (7) leidt men af dat dit overeenkomt met een extra-verbreding van ca. 2×10^{-9} Wb/m². Bij vaste stoffen kan τ uiteenlopende waarden hebben, maar de extra-verbreding is daar vrijwel altijd te verwaarlozen tegenover de andere oorzaken van lijnverbreding.

De wisselwerking met het rooster of met de omgeving is dus weliswaar vaak te verwaarlozen wat het effect op de lijnbreedte betreft, maar toch is zij op andere wijze essentieel voor het ontstaan van de resonantieabsorptie. In een uitwendig veld B, waarin zich N protonen bevinden, is bij temperatuurevenwicht het aantal parallel gerichte protonen (N_1, toestand *1*) groter dan het aantal antiparallel gerichte (N_2, toestand *2*), en wel geldt:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp(-\Delta E/kT), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waarin T de temperatuur voorstelt en k de constante van Boltzmann ($k = 1{,}38\times10^{-23}$ J/°K). Voegt men nu een wisselveld van de vereiste frequentie toe en was er geen wisselwerking met het rooster, dan zou na enige tijd een toestand ontstaan waarbij $N_1 = N_2 = \frac{1}{2}N$. Van dat ogenblik af zouden er per tijdseenheid evenveel protonen overgaan van de toestand *1* naar de toestand *2* als omgekeerd en er zou geen absorptie worden waargenomen. De wisselwerking met het rooster streeft er echter naar,

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

de situatie (8) te herstellen; daardoor blijft, ook bij aanwezigheid van een wisselveld, $N_1 > N_2$ en wordt wèl absorptie waargenomen. Hieruit volgt ook dat men voor de waarneming van de absorptie het wisselveld niet te sterk mag maken. Een en ander kwam reeds ter sprake in het aangehaalde artikel [1]).

Structuur van het spectrum bij vloeistoffen

In tegenstelling met kristallen, waar de totale lijnbreedte in het spectrum een gebied van 10^{-4} tot 10^{-2} Wb/m² kan beslaan, vindt men bij vloeistoffen zeer smalle resonantielijnen, met een breedte van b.v. 10^{-7} Wb/m². Bijzondere, nader te bespreken, maatregelen zijn dan ook nodig om de instrumentele breedte (inhomogeen veld) beneden deze grens te houden. Dat de sterke verbredingen die we bij kristallen waarnemen, in vloeistoffen niet optreden, vindt zijn oorzaak in de brownbeweging, waardoor, klassiek gedacht, de faze van de precessiebeweging zo vaak gestoord wordt dat alleen de werking van het gemiddelde veld overblijft en de werking van nabuurvelden door middelen over de tijd wordt uitgeschakeld. Alleen de wisselwerking met het medium blijft als verbredende oorzaak. Deze is echter, evenals bij kristallen, gering.

Het gevolg van deze situatie is dat nu, binnen gebieden van b.v. 10^{-5} Wb/m², verschuivingen en splitsingen van een resonantielijn worden waargenomen die te danken zijn aan effecten die in de vaste stof ook werkzaam kunnen zijn, maar die zich daar, bij de grote totale verbreding, aan waarneming onttrekken. Deze effecten zijn grotendeels terug te brengen tot de werking van de magnetische velden der elektronen. Zij zijn er de oorzaak van dat de spectra van diverse organische verbindingen duidelijk van elkaar verschillen en zelfs voor identificatie van deze verbindingen kunnen worden gebruikt. Bij de bespreking van de voorbeelden zullen wij hierop nog iets nader ingaan.

Opstellingen voor het onderzoek van kernspinresonantie

Onderzoek aan vloeistoffen

Zoals reeds werd opgemerkt, dient men bij het waarnemen van de absorptie in vloeistoffen te zorgen voor een zeer homogeen magneetveld. Het veldverloop over de afmetingen van het preparaat (enkele mm) dient kleiner te zijn dan $1 : 10^6$.

Om een voldoend homogeen magneetveld te krijgen, worden voor dit soort experimenten, zoals reeds gezegd, magneten gebruikt die een grote verhouding diameter/lengte van de luchtspleet bezitten. De polen dienen van zeer homogeen materiaal te zijn en aan de zijde van de luchtspleet optisch vlak te worden geslepen. De resterende inhomogeniteit van het veld wordt gecompenseerd door op het pooloppervlak een aantal stroomvoerende windingen aan te brengen die men geschikt dimensioneert.

Ten einde een nog groter scheidend vermogen te bereiken, wordt het preparaat vaak snel rondgedraaid. Dit heeft een soortgelijk versmallend effect als boven besproken voor de invloed van de brownbeweging op de inwendige velden: de verschillen in macroscopische veldsterkte worden door middelen over de tijd te niet gedaan. Op deze wijze kan men een scheidend vermogen van 10^{-8} Wb/m² bereiken.

Het magneetveld dient tijdens de meting ook in de tijd constant te zijn. Elektromagneten dienen dus te worden gevoed met een goed gestabiliseerde stroom, die binnen 10^{-6} van de waarde constant moet zijn. Ten einde resterende, relatief snelle, van andere oorzaken afkomstige fluctuaties in het magneetveld te compenseren, wordt om de magneetpolen een spoel aangebracht met een groot aantal windingen. Een in de tijd fluctuerend magneetveld induceert in deze spoel een spanning, die versterkt wordt en omgezet in een stroom die in tegenfaze aan een correctiespoel voor de bekrachtiging van de magneet wordt toegevoerd. Op deze wijze kan men gedurende enige minuten een constantheid van 3×10^{-8} bereiken.

Gemakkelijker is het, constante magneetvelden op te wekken met behulp van een permanente magneet. De enige belangrijke oorzaak voor het verlopen van het magneetveld is hier dat de magnetisatie van het magnetische materiaal (b.v. „Ticonal") afhangt van de temperatuur. De temperatuur van de magneet dient niet meer dan 10^{-4} °C te verlopen als men een constantheid van 10^{-8} wil bereiken. De magneet wordt hiertoe geplaatst in een thermostaat. Dank zij de grote warmtecapaciteit van de magneet is een eenvoudige thermostaat voldoende om de fluctuaties van de buitentemperatuur onschadelijk te maken.

Ook de meetfrequentie dient een stabiliteit van $1 : 10^8$ te hebben. Dit is te bereiken met behulp van een in een thermostaat geplaatste kristaloscillator. Mits men beschikt over een aantal dergelijke kristallen, kunnen diverse kernen onderzocht worden. Daar echter, zoals reeds vermeld, het onderzoek zich vooral richt op organische verbindingen, is in de eerste plaats de resonantie van protonen van belang.

De voor de registratie vereiste variatie van het magneetveld wordt teweeggebracht door een extra-bekrachtigingsspoel, waardoor men een stroom

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

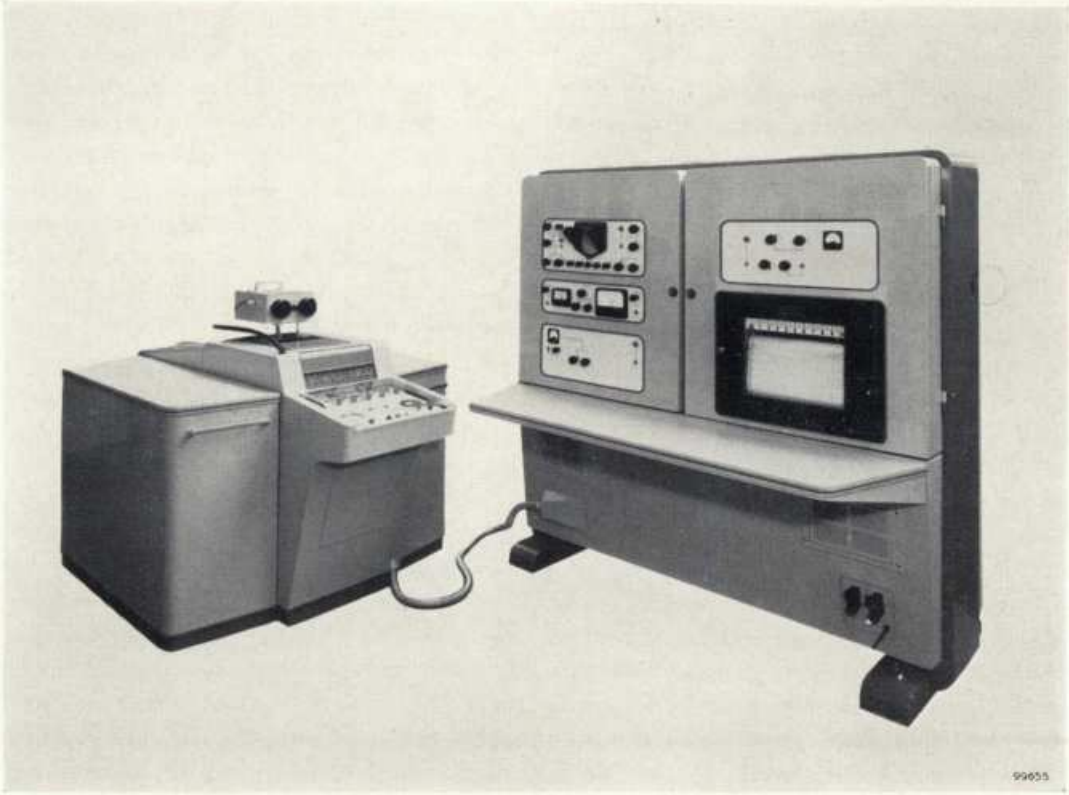


Fig. 3. Mullard apparatuur voor het onderzoek van kernspinresonantie in vloeistoffen („high resolution" spectrometer, type no. SL 44 Mo2).

stuurt die heel langzaam lineair toeneemt van nul tot een maximum („zaagtand"). In het geval van een vloeistofspectrometer behoeft de maximumwaarde van de veldverandering slechts gering te zijn (enkele 10^{-4} Wb/m^2).

In de literatuur worden diverse vloeistofspectrometers beschreven, en ook zijn er een aantal in de handel verkrijgbaar. Als voorbeeld geven wij nog enkele bijzonderheden over de vloeistofspectrometer die door Mullard in de handel wordt gebracht (type no. SL 44 Mo2). Deze heeft een permanente magneet die nauwkeurig op constante temperatuur wordt gehouden. De magneet levert een veld van 0,9 Wb/m^2 en heeft een luchtspleet van 15 cm diameter en 3 cm lengte. De resonantiedetector bestaat uit een dubbel-T-meetbrug, die aangesloten is op een hoogfrequentieversterker, gevolgd door een gelijkrichter. De spanning van deze gelijkrichter, die evenredig is met de uitgangsspanning van de meetbrug, wordt toegevoerd aan een oscillograaf met lang nalichtend scherm en aan een registreerapparaat. De brug wordt gevoed door een met een kristal gestuurde oscillator van 40 MHz. De preparaathouder bestaat uit een glazen buisje van 3 mm diameter, dat gevuld wordt met de te onderzoeken stof en dat snel rondgedraaid wordt. Een indruk van de apparatuur geeft de foto *fig. 3*. Een blokschema is gegeven in *fig. 4*, met nog enige toelichting in het onderschrift.

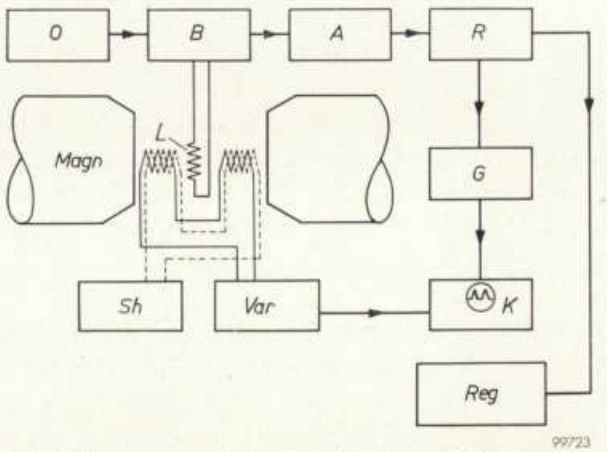


Fig. 4. Blokschema van de in fig. 3 afgebeelde Mullard spectrometer voor vloeistoffen. *Magn* permanente magneet (inductie in luchtspleet 0,9 Wb/m^2). *L* meetspoel, waarin het preparaat wordt geplaatst. *O* kristaloscillator, frequentie 40 MHz, voor het opwekken van het hoogfrequente magnetische wisselveld binnen de meetspoel. *B* meetbrug. *A* voorversterker. *R* ontvanger. *G* gelijkrichter. *K* katodestraaloscilloscoop. *Reg* registreertoestel. *Var* generator van hulpstroom voor de zaagtandvormige variatie van het („constante") magneetveld, waardoor men het spectrum doorloopt. Met behulp van de stroombron *Sh* kan men het magneetveld in de luchtspleet nog corrigeren, ter aanpassing bij de oscillatiefrequentie van het kristal.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Onderzoek aan vaste stoffen

Daar de lijnen in vaste stoffen in het algemeen een grote breedte hebben (10^{-4} tot 10^{-2} Wb/m²), is voor het onderzoek aan vaste stoffen een zeer homogeen veld niet noodzakelijk, evenmin als een grote constantheid in de tijd van het veld en van de meetfrequentie.

Daartegenover staat dat de absorptie in een gegeven *B*-gebied nu globaal een factor 100 zwakker is. Men werkt derhalve met grotere preparaten dan bij vloeistoffen, en met een gevoeliger apparatuur. De grotere gevoeligheid kan men verkrijgen door een andere meetmethode (zie hieronder). Ook aan b.v. de structuur van de resonantielijn als functie van de temperatuur onderzoekt.

Als voorbeeld van een vaste-stofspectrometer bespreken wij de in het Philipslaboratorium te Eindhoven gebruikte meetopstelling, die schematisch in *fig. 5* is weergegeven.

Het veld voor deze spectrometer wordt ook weer opgewekt door een permanente magneet. De bij het vaste-stofonderzoek vereiste, vrij aanzienlijke, veldvariatie wordt hier verkregen doordat in het juk een aantal in lengte veranderbare spleten zijn aangebracht. Door middel van een kamwiel kunnen de jukbalken meer of minder worden opgetild, waar-

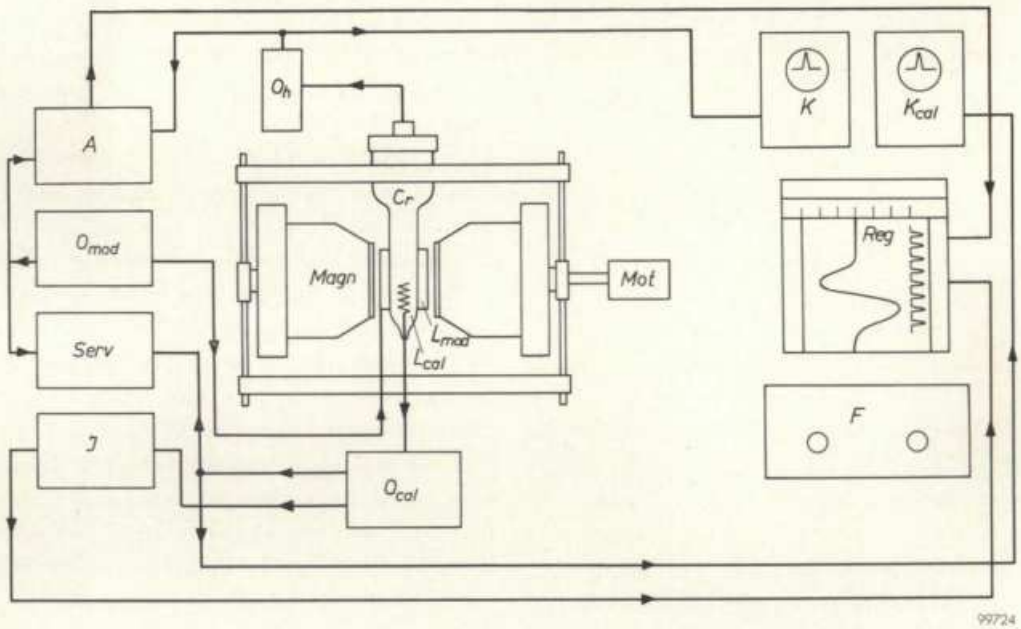


Fig. 5. Vereenvoudigd blokschema van de vaste-stofspectrometer te Eindhoven. *Magn* permanente magneet (inductie in de luchtspleet 0,45 Wb/m²). *Mot* synchrone motor met vertraging, die door verplaatsing van de jukbalken van de magneet een continue verandering van het veld in de luchtspleet teweegbrengt (aftasten van het spectrum). *Cr* kryostaat, waarin meetspoel en preparaat. O_h oscillator, die het hoogfrequente magnetische wisselveld binnen de meetspoel opwekt. L_{mod} spoelen voor het laagfrequent moduleren van het constante magneetveld (o.a. meting van afgeleide van absorptie), gevoed uit de oscillator O_{mod} (230 Hz). *A* selectieve versterker. *K* katodestraaloscilloscoop voor controle van het uitgangssignaal van O_h. *Reg* registreertoestel. L_{cal} ijkspoel, met oscillator O_{cal}, voor ijking van het magneetveld door protonresonantie. *Serv* servoversterker, die de ijkoscillator afgestemd houdt op de protonresonantie, hetgeen gecontroleerd wordt op de katodestraaloscilloscoop K_{cal}. *J* kristaloscillator met mengtrap, die de ijkimpulsen aan het registreertoestel levert. *F* frequentiemeter.

de flexibiliteit worden hogere eisen gesteld. In een vaste-stofspectrometer moet men nl. de resonantie kunnen meten van een groot aantal elementen, die in kristallen kunnen voorkomen. Terwijl het onderzoek van protonen vaak belangrijk is voor de kristalstructuur (kristalwater), komt bij het onderzoek van metalen de resonantie van andere kernen (Cu, Al, enz.) te pas. Een groot aantal effecten (zoals bewegingen, die de resonantielijn versmallen, diffusieverschijnselen enz.) komt aan het licht als men door het magneetveld vermindert. Een extra-voordeel van deze constructie is dat het veld binnen een zeker gebied reproduceerbaar op iedere gewenste waarde kan worden ingesteld, zodat men geen hulpveld nodig heeft voor aanpassing aan een kristalfrequentie (vgl. *Sh* in fig. 4).

Het genoemde kamwiel wordt gedraaid met behulp van een synchrone motor, die voorzien is van een vertragingsmechanisme, zodat een continu doorlopen van het spectrum mogelijk is. De vorm

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van de kamwielen is verder zodanig gekozen dat de veldvariatie zo goed mogelijk lineair is in de tijd. Dit is, evenals in het geval van een vloeistofspectrometer, gewenst opdat op de eenparig bewegende registratiestrook gelijke afstanden overeenkomen met gelijke variaties van B.

Bij de langzame veldvariatie wordt nog een laagfrequente sinusvormige modulatie van zeer geringe amplitude opgeteld (spoelen L_{mod} en oscillator O_{mod} in fig. 5). In *fig. 6* ziet men wat er gebeurt. Een stuk van de resonantielijn ter breedte δB wordt afgetast.

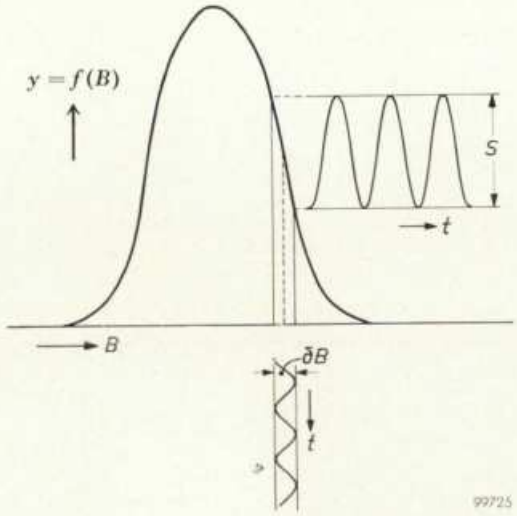


Fig. 6. Ter verklaring van de aftasting van een verbrede lijn door een laagfrequent magnetisch wisselveld. Als resultaat wordt de afgeleide dy/dB van de absorptie $y = f(B)$ geregistreerd. δB = modulatiebreedte, S = verkregen signaal.

Het geleverde signaal is, bij voldoend kleine δB, evenredig met de afgeleide dy/dB van de te meten absorptie $y = f(B)$. Deze meetmethode heeft het voordeel boven de eenvoudige bij vloeistoffen gebruikte methode dat nu versterkt kan worden in een zeer nauwe band rondom de modulatiefrequentie (230 Hz). Hierdoor wordt de onvermijdelijke ruis van de versterker onderdrukt en dus een grote winst in signaal-ruisverhouding verkregen.

Bij de vloeistofspectrometer kan men de methode niet toepassen, omdat de lijnbreedte, uitgedrukt in frequentiemaat, daar zeer klein is (0,1 Hz). Modulatie met een praktisch bruikbare frequentie (op zijn minst enige tientallen Hz) zou dan ongewenste lijnverbredingen en satellietlijnen veroorzaken. Doordat echter, zoals vermeld, bij vloeistoffen de absorptie-intensiteit zoveel groter is, kan men daar met een geringere gevoeligheid volstaan.

De detectie van het signaal geschiedt in ons geval met behulp van de oscillator zelf [7]), die de hoogfrequente spanning aan de meetspoel levert. De spoel maakt hier nl. tevens deel uit van het frequentiebepalende netwerk van de oscillator. Een kleine verandering in de eigenschappen van de spoel (de Q-waarde varieert door de meerdere of mindere absorptie van het erin geplaatste preparaat) veroorzaakt een behoorlijke verandering van de spanning van de oscillator.

Na gelijkrichting wordt het laagfrequente signaal selectief versterkt (A in fig. 5) en gemengd met een wisselspanning, die een frequentie heeft gelijk aan de modulatiefrequentie. Hierdoor ontstaat ten slotte een gelijkspanning, die evenredig is met de afgeleide van de resonantiepiek en die op een papierstrook wordt geregistreerd. In fig. 10 vindt men voorbeelden van zulke registrogrammen.

In het magneetveld is nog een tweede resonantieopstelling aanwezig. Deze meet door resonantie in een preparaat met protonen continu het magneetveld en ijkt dit door vergelijking met een door een kristal gestuurde oscillator (J in fig. 5). De ijkmerken worden op het registrogram aangegeven. De afstand van de strepen is in ons geval $1{,}17 \times 10^{-4}$ Wb/m². Men ziet hier nog eens duidelijk het verschil tussen de vloeistofspectra en de spectra van vaste stoffen geaccentueerd. Ruwweg komen namelijk ca. 20 ijkstrepen voor op één vaste-stoflijn, terwijl tussen twee dergelijke ijkstrepen wel 20 complete vloeistofspectra kunnen liggen.

Voor metingen bij lage temperaturen kan de gehele preparaathouder in een kryostaat worden geplaatst. Met de thans gebruikte opstelling zijn metingen tot 20 °K mogelijk; binnenkort zal tot 1,2 °K kunnen worden gemeten.

In het bijschrift van fig. 5 zijn nog enkele verdere toelichtingen bij de apparatuur gegeven. De foto

	Vloeistof-spectrometer	Vaste-stof-spectrometer
Preparaatgrootte	10 mm³	1000 mm³
Inhomogeniteit van het magneetveld over het gehele preparaat	$1 : 10^6$	$1 : 5 \times 10^4$
Inconstantheid in de tijd van het magneetveld	$1 : 10^8$	$1 : 10^5$
Inconstantheid van de meetfrequentie	$1 : 10^8$	$1 : 10^5$
Verkregen scheidend vermogen $\Delta B/B$	$1 : 2 \times 10^7$	$1 : 5 \times 10^4$
Te onderzoeken kernen	vooral ^1H, ^{19}F, ^{31}P	vele
Modulatie van het magneetveld	zaagtand	zaagtand + laagfr. sinus
Amplitude van de zaagtand	0,0002 Wb/m²	0,03 Wb/m²
Geregistreerde grootheid	absorptie $y = f(B)$	dy/dB
Meting bij lage temperaturen	neen	ja

[7]) H. A. Thomas, Electronics **25**, jan. 1952, blz. 114.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

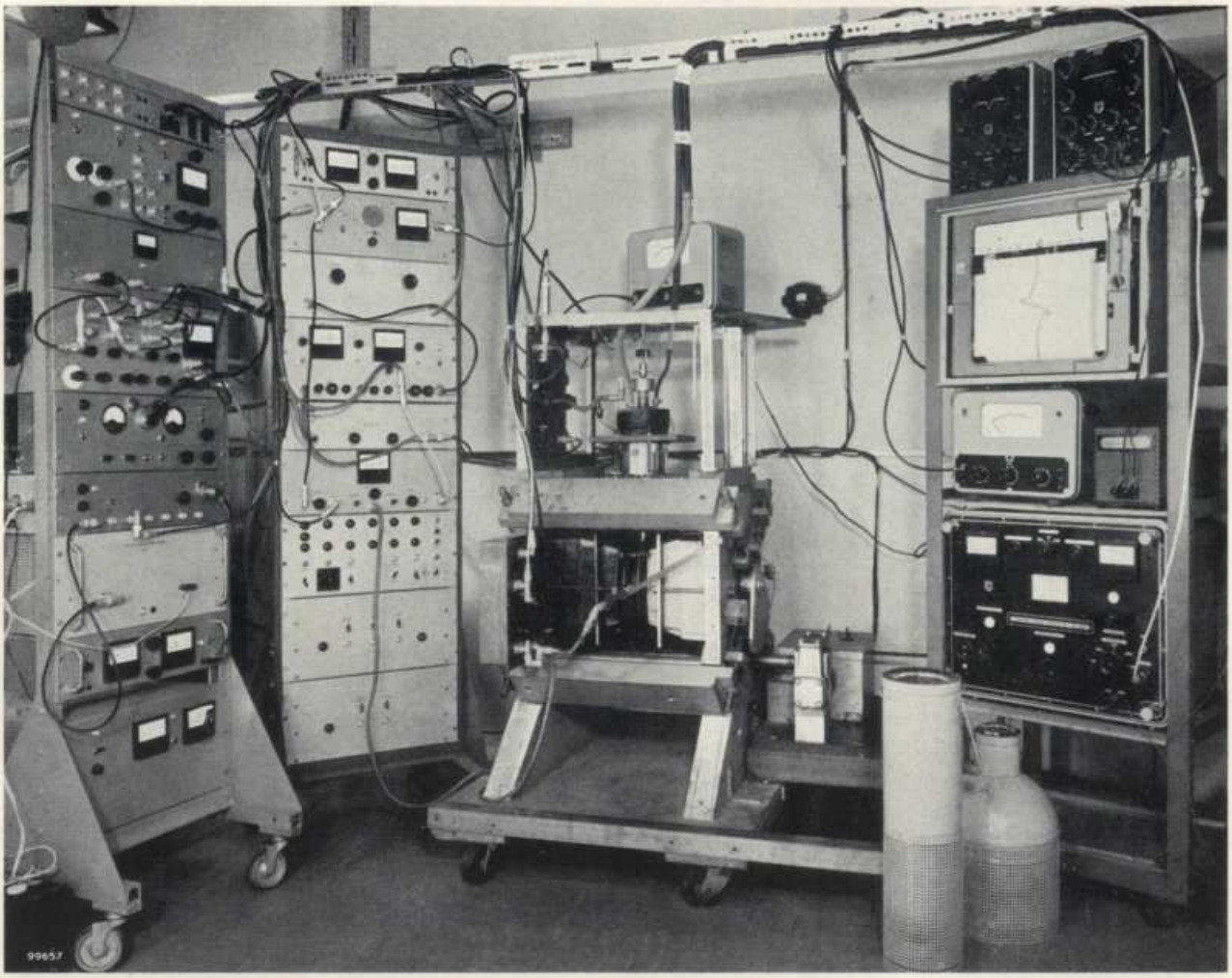


Fig. 7. Opstelling voor de studie van kernspinresonantie in vaste stoffen, in gebruik in het Philipslaboratorium te Eindhoven.

fig. 7 geeft een indruk van de opstelling. In *fig. 8* is de permanente magneet afzonderlijk afgebeeld; het mechanisme voor de variatie van de luchtspleet is hier duidelijk te zien.

Ter nadere vergelijking hebben wij in vorenstaande *tabel* enkele eigenschappen van de twee besproken kernspinspectrometers naast elkaar geplaatst.

Tot slot willen we enkele eenvoudige voorbeelden geven van praktische toepassingen van de kernspinresonantie.

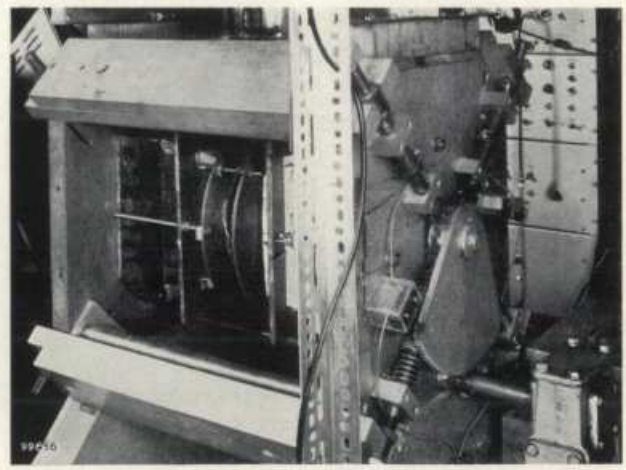


Fig. 8. De permanente magneet voor de beschreven vaste-stofspectrometer te Eindhoven. Op het rechterzijvlak ziet men het tandsegment, dat door de motor met vertraging (geheel rechts) heel langzaam wordt gedraaid en door een nokkenschijf de vier radiaal geplaatste pennen naar buiten drukt. Deze tillen daarbij de vier jukbalken, waarvan men er hier twee ziet, een weinig op, en vergroten aldus de luchtspleet in het magnetische circuit. Zo verkrijgt men de gewenste, lineair met de tijd verlopende, variatie van het magneetveld waarin zich het preparaat bevindt.

Voorbeelden

Het spectrum van ethylalcohol

Het hierbij (*fig. 9*) gereproduceerde spectrum van ethylalcohol is opgenomen met behulp van een Mullard spectrometer. Het bestaat uit een aantal zeer fijne lijnen. De totale breedte van het spectrum is slechts 5×10^{-6} Wb/m^2. Doordat het een vloeistof-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

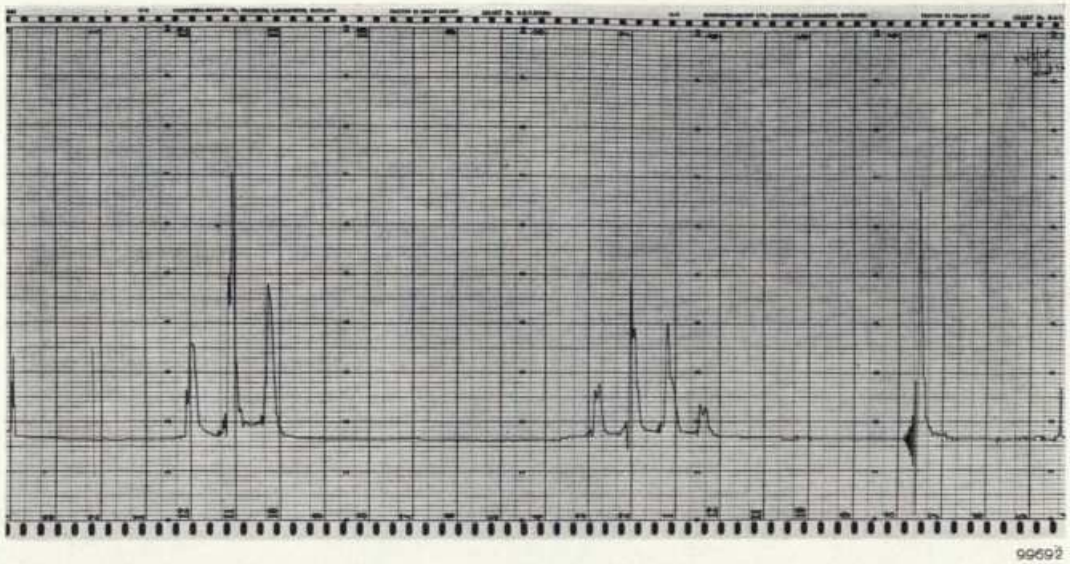


Fig. 9. Spectrum van ethylalcohol (CH_3.CH_2.OH), opgenomen met de Mullard spectrometer (fig. 3; bij de hier gebruikte uitvoering bedroeg het magneetveld 0,75 Wb/m²).

spectrum is, ontbreken de sterke verbredingen die in de regel bij vaste stoffen optreden. De lijnen zijn afkomstig van de waterstofkernen in het preparaat.

Wij willen nu de structuur van het spectrum nader bezien. Er zijn drie groepen van lijnen. De geïntegreerde oppervlakten van de drie groepen blijken zich te verhouden als 3 : 2 : 1, in overeenstemming met de structuurformule CH_3-CH_2-OH. Waarom hebben deze drie groepen een iets verschillende frequentie en waarom is iedere groep in componenten (resp. 3, 4 en 1) gesplitst?

Het magneetveld ter plaatse van een der protonen uit het molecuul is samengesteld uit het uitwendig aangelegde veld plus het veld dat door de omringende bindingselektronen ter plaatse van het proton wordt opgewekt. De elektronendichtheid in het molecuul is het kleinst bij de OH-groep en het grootst bij de CH_3-groep. Daardoor is het elektronenveld verschillend voor de drie groepen waaruit het molecuul is opgebouwd. Dit veroorzaakt de grove indeling in drie lijnengroepen.

De splitsing in componenten van één lijnengroep komt als volgt tot stand. De elektronen bewegen zich door het gehele molecuul en zijn als het ware de „berichtgevers" aan de kernen omtrent hun directe omgeving. Daar b.v. de protonen van de CH_2-groep zich op verschillende wijzen kunnen instellen ten opzichte van het uitwendige veld, kunnen de elektronenbanen door het veld van de magnetische momenten van de protonen van de CH_2-groep op verschillende wijzen worden gepolariseerd. Dit geeft een — zij het zeer geringe — verandering in het van de elektronen afkomstige magnetische veld, ter plaatse van de naburige groepen. De twee protonen van de CH_2-groep kunnen òf beide parallel met het meetveld staan, òf één parallel en één antiparallel, òf beide antiparallel. Het totale magnetische moment van de CH_2-groep is dan respectievelijk $2\mu_z$, nul of $-2\mu_z$. De kansen voor deze drie gevallen verhouden zich als 1 : 2 : 1. Dit veroorzaakt een splitsing van de lijn, behorende bij de protonen uit de CH_3-groep, in drie componenten, met intensiteitsverhouding 1 : 2 : 1. Op dezelfde wijze kan men beredeneren dat de lijn, behorende bij de protonen uit de CH_2-groep, onder invloed van de naburige CH_3-groep wordt gesplitst in vier componenten, met intensiteitsverhouding 1 : 3 : 3 : 1.

Een bijzondere bespreking is vereist bij de lijn afkomstig van de OH-groep. Men zou verwachten dat deze lijn, onder invloed van de naburige CH_2-groep, eveneens was gesplitst in drie componenten, met intensiteitsverhouding 1 : 2 : 1. Men vindt echter slechts een enkele lijn. De verklaring is te vinden in het feit dat het gebezigde alcoholpreparaat onzuiverheden bevat, in de vorm van sporen water, zuur of base. Doordat de elektronendichtheid bij de OH-groep klein is, kan het proton van de OH-groep gemakkelijk worden afgesplitst. Indien geringe verontreinigingen aanwezig zijn, ontstaat derhalve een gedurige uitwisseling tussen het H-ion van de OH-groep en de H-ionen van de verontreiniging. Deze ruiling van protonen geschiedt voor ieder molecuul een groot aantal malen per seconde. De tijd dat een proton van de OH-groep onder invloed is van de gepolariseerde elektronenbanen in het alcoholmolecuul, is dus zeer kort, en de gemiddelde frequentie van de plaatsruil is groot, vergeleken met het frequentieverschil tussen de splitsingscomponenten van de lijnengroep die zou moeten ontstaan indien

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

de plaatsruil niet bestond (ca. 10 Hz). Hierdoor blijft de splitsing in componenten in werkelijkheid achterwege. In zeer zuivere alcohol vertoont ook de lijn van de OH-groep de verwachte splitsing in drie componenten.

De verdere details die het spectrum vertoont, worden veroorzaakt door effecten van de tweede orde, die buiten het bestek van onze eenvoudige verklaring vallen en waarvan de bespreking achterwege moet blijven.

Het is misschien goed er nog op te wijzen dat de zoëven besproken spin-spin-interactie, via de polarisatie van de elektronenbanen, essentieel verschilt van de directe spin-spin-wisselwerking die in vaste stoffen optreedt en die in ons geval door de thermische beweging der moleculen onwerkzaam wordt gemaakt.

De bovenstaande conclusies uit het kernspinresonantiespectrum bevestigen op fraaie wijze de reeds langs andere weg bekende structuur van het alcoholmolecuul. Het is duidelijk dat men in andere gevallen uit een vloeistofspectrum belangrijke gegevens kan afleiden die kunnen dienen om een onbekende structuur nader te bepalen.

De verdere voorbeelden die wij zullen behandelen, hebben betrekking op vaste stoffen. Het zijn onderzoekingen die in het Philipslaboratorium te Eindhoven werden (of nog worden) uitgevoerd, en waarbij steeds sprake is van protonresonantie.

Harding van „Araldite"

De harding van „Araldite" (Ciba, Bazel) is een fraai voorbeeld voor de overgang van een vloeistof in een vaste stof. „Araldite" is een in de techniek veel toegepaste kunstharslijm van het epoxyharstype. De lijm bestaat uit twee dun-vloeibare componenten, de epoxyhars en de „harder", die kort voor het gebruik gemengd moeten worden. Na een tijd van de orde van 30 uur wordt de lijm hard door polymerisatie van de epoxymoleculen. Enkele spectra, op verschillende tijden gedurende het hardingsproces opgenomen, zijn weergegeven in de *figuren 10a, b* en *c*. Men ziet hoe de oorspronkelijke zeer smalle vloeistoflijn, waarvan de breedte bepaald wordt door instrumentele oorzaken, uitgroeit tot een vaste-stoflijn met een breedte van ca. 2×10^{-3} Wb/m². Uit het verloop van het tweede moment met de tijd blijkt dat de lijnverbreding in verschil-

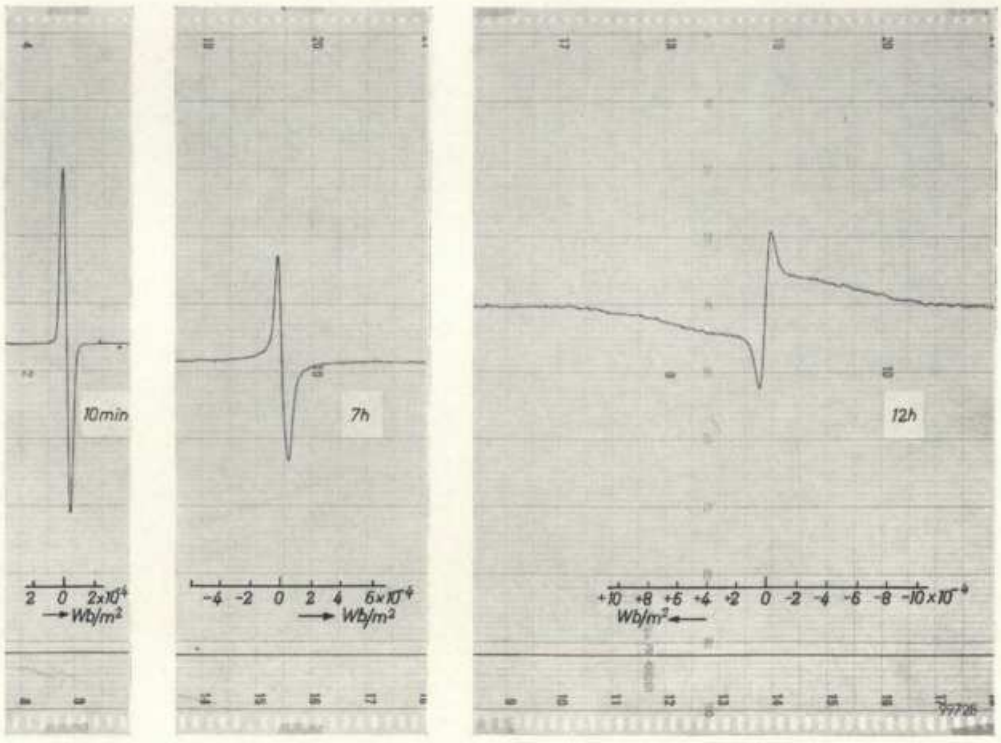


Fig. 10. Registrogrammen van de (afgeleide van de) absorptie van „Araldite" tijdens het harden. *a*) 10 minuten na de menging. De breedte van de lijn wordt bepaald door de modulatiebreedte δB. *b*) 7 uur na de menging. De voet van de lijn vertoont reeds een verbreding. *c*) 12 uur na de menging. De kromme is sterk verbreed.
De registratie wordt uitgevoerd met afnemend of met toenemend magneetveld, zoals het juist uitkomt; vgl. (*b*) en (*c*). (Bij (*a*) ontbreekt links op de schaal een —teken bij 2.)

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

lende, min of meer duidelijk gescheiden, stappen geschiedt. Hieruit kan men conclusies trekken over het geleidelijk tot stilstand komen van de beweging van verschillende atoomgroepen in het molecuul. Een en ander is uitvoeriger onderzocht door Lösche [8]).

Beweging van waterstofgas in metalen [9])

Het volgende voorbeeld heeft betrekking op de beweging van waterstofgas in metalen. Sommige metalen en legeringen blijken relatief grote hoeveelheden gas, waaronder waterstof, te kunnen opnemen, reden waarom zij gebruikt worden als vangstoffen („getters") in radiobuizen. Een van deze legeringen is thorium-aluminium, Th_2Al. De kristalstructuur van deze legering is uitvoerig onderzocht [10]) en het bleek dat, per molecuul Th_2Al, maximaal vier atomen H kunnen worden opgenomen. Tussen de metaalatomen blijken nl. per molecuul twee holten voor te komen, die ieder twee H-atomen kunnen opnemen. Wij beperken ons tot de verbinding Th_2AlH_2, waarbij dus de helft van het aantal beschikbare holten gevuld is.

Bij kamertemperatuur werd bij deze verbinding een zeer smalle resonantielijn gevonden. Mede uit de intensiteitsverdeling in de lijn kon worden besloten dat deze smalle lijn veroorzaakt wordt door protonen die zeer snel overspringen van een holte naar een naburige onbezette holte. Door deze beweging wordt de dipool-dipoolwisselwerking tussen naburige protonen uitgemiddeld. Bij lage temperatuur ($T < 100$ °K) werd een lijnbreedte gevonden van 8×10^{-4} Wb/m². Aangezien 8×10^{-4} Wb/m² correspondeert met een frequentieverschil van ca. 4×10^4 Hz, kan hieruit worden geconcludeerd dat onder deze omstandigheden de verblijftijd van de protonen groot is ten opzichte van 3×10^{-5} s. Bij meting van de lijnbreedte als functie van T werd het in *fig. 11* weergegeven verloop gevonden. Uit de temperatuur waarbij de lijnversmalling plaatsvindt, gecombineerd met de waarde van de lijnbreedte bij lage temperatuur, is op eenvoudige wijze af te leiden hoe de gemiddelde sprongfrequentie ν_s van de temperatuur afhangt. Met een kleine vereenvoudiging kan deze beschreven worden door de formule:

$$\nu_s \sim \exp(-E_a/kT),$$

waarin E_a de activeringsenergie van het diffusieproces voorstelt. Deze blijkt gelijk te zijn aan 0,22 eV. Uit de intensiteitsverdeling van de absorptielijn kan geconcludeerd worden dat bij lage temperatuur een ordening op korte afstand der protonen aanwezig is. Dit onderzoek wordt nog voortgezet.

Plaats van protonen in aluminiumhydroxydes [11])

Als toepassing van de boven besproken bepaling van het tweede moment behandelen wij een onderzoek aan een aluminiumhydroxyde. Er zijn diverse hydroxydes van Al bekend, elk met eigen kristalstructuur, zoals het hydrargilliet (γ-$Al(OH)_3$), het bayeriet (α-$Al(OH)_3$) en het boehmiet (γ-AlOOH). Wij willen het hier hebben over de eerstgenoemde verbinding. De O-atomen in deze verbinding vormen een triangulair lagenrooster. Voor de plaats van de H-atomen zijn verschillende mogelijkheden denkbaar, waarvan twee zijn weergegeven in *fig. 12a* en *b*. De theoretische waarde van het tweede moment (met een O-H-afstand van 0,96 Å) is 26×10^{-8} (Wb/m²)² voor geval *a*, en $29{,}4\times10^{-8}$ (Wb/m²)² voor geval *b*. Experimenteel vindt men $(26{,}5 \pm 1{,}2)\times10^{-8}$(Wb/m²)², hetgeen pleit voor de eerste onderstelling. Andere kristalmodellen die wel eens zijn voorgesteld, leveren een sterk afwijkende waarde, b.v. 15×10^{-8} (Wb/m²)². Zij moeten daarom worden afgewezen.

Tot slot willen we opmerken dat de enkele, zeer vereenvoudigde, toepassingsvoorbeelden die we hier hebben besproken, volstrekt niet representatief zijn voor alle mogelijkheden die de kernspinresonantie biedt. Een opsomming van de tot dusver verschenen

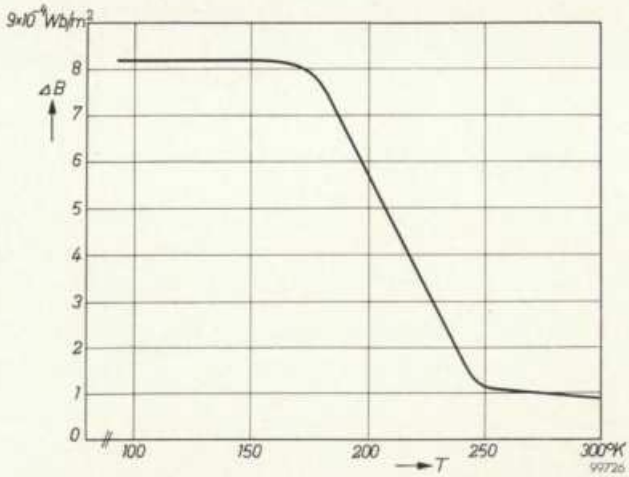


Fig. 11. Lijnbreedte van de resonantie in Th_2AlH_2 als functie van de temperatuur.

[8]) A. Lösche, Arch. Sciences **10**, fasc. spéc., blz. 197, 1957.
[9]) D. J. Kroon, C. van der Stolpe en J. H. N. van Vucht, Arch. Sciences **12**, fasc. spéc., blz. 156, 1959.
[10]) P. B. Braun en J. H. N. van Vucht, Acta cryst. **8**, 246, 1955.
[11]) D. J. Kroon en C. van der Stolpe, Nature **183**, 944, 4 april 1959.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

publikaties op het gebied van kernspinresonantie zou bijna evenveel bladzijden druks vereisen als dit artikel.

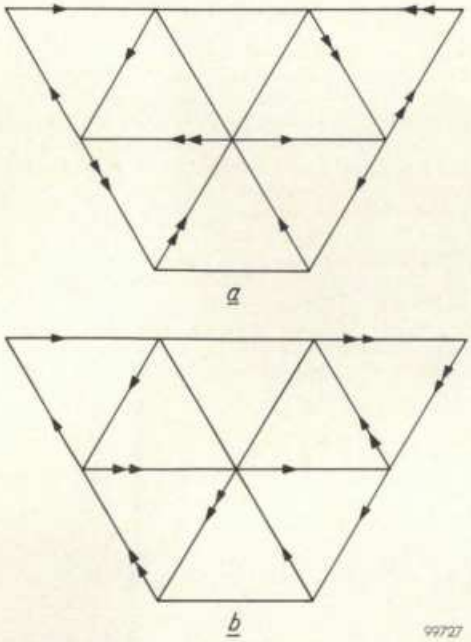


Fig. 12. In een kristal van γ-$Al(OH)_3$ vindt men lagen van Al-atomen afgewisseld door dubbele lagen van O-atomen. In de figuur bevinden zich de O-atomen op de hoekpunten van de driehoeken: er liggen hier telkens twee O-atomen boven elkaar, op onderlinge afstand 2,79 Å. De H-atomen liggen tussen de twee O-lagen; voor hun nauwkeurige plaatsing bestaan theoretisch verschillende mogelijkheden. (*a*) en (*b*) stellen twee mogelijke plaatsingen voor. In beide gevallen ligt elk H-atoom op de schuine verbindingslijn van een O-atoom in één laag naar een naburig O-atoom in de andere laag, en wel op een afstand van 0,96 Å van één dezer O-atomen (afstand voor de O-H-binding). De pijlen duiden deze O-H-bindingen aan: een enkele pijl gaat uit van een O-atoom in de onderste laag, een dubbele pijl van een O-atoom in de bovenste laag. De uitkomst van het kernspinabsorptie-onderzoek pleit voor de plaatsing volgens (*a*).

Aanhangsel: Vergelijking van kernspinresonantie en paramagnetische resonantie

In de inleiding van dit artikel werd de verwantschap tussen de verschijnselen van kernspinresonantie en paramagnetische resonantie aangestipt. Tot besluit lijkt het ons nuttig op een aantal essentiële verschilpunten te wijzen (die voor een deel wel reeds in dit artikel zijn gebleken).

De meettechnieken voor het onderzoek van de beide verschijnselen verschillen vooral door de golflengten waarmee men werkt: het paramagnetische resonantie-onderzoek gebeurt met centimetergolven, maakt dus gebruik van klystrons, golfpijpen enz., het kernspinresonantie-onderzoek voert men uit met golven van tientallen meters lengte, zodat men hiervoor slechts gewone radiobuizen en kabels nodig heeft. Dit frequentieverschil hangt direct samen met het feit dat het magnetische moment van het elektron, dat gelijk is aan $eh/4\pi m$ (Bohr-magneton), ruwweg 1000× zo groot is als dat van het proton of van andere kernen, dat blijkens verg. (1) in hoofdzaak gegeven wordt door $eh/4\pi m_p$ (kernmagneton). Hierdoor vertonen voor een elektron de beide mogelijke toestanden (met spin evenwijdig dan wel tegengesteld aan het uitwendige magneetveld) een ruwweg 1000× zo groot energieverschil ΔE als voor een proton (zie verg. 2). In overeenstemming hiermee heeft men voor de frequentie f_k waarbij de kernspinresonantie optreedt, de formule (zie verg. 4):

$$f_k = g \frac{e}{4\pi m_p} B ,$$

en voor de frequentie van de paramagnetische resonante f_e de formule (zie verg. (5) van het aangehaalde artikel [1])):

$$f_e = g_e \frac{e}{4\pi m} B .$$

Daar nu om praktische redenen de magneetvelden B voor de waarneming van de absorptie door elektronenspins en door kernspins van dezelfde orde van grootte worden gekozen (0,1 tot 1 Wb/m²), en ook de getallenfactoren g en g_e in de beide formules niet aanzienlijk verschillen ($g_e \approx 2$, en g ligt tussen 0,1 en 10, zoals in het begin werd gezegd), ziet men hoe het genoemde frequentieverschil globaal uit de formules volgt (protonmassa m_p = 1836 maal elektronenmassa m).

Een ander, praktisch zeer belangrijk verschil tussen de beide besproken methodes betreft de gevoeligheid: de meting van de paramagnetische absorptie is zeer veel gevoeliger dan die van de kernspinabsorptie. Dit is wederom een direct gevolg van het genoemde feit dat voor een elektron de beide mogelijke toestanden met tegengestelde spinoriëntatie een ca. 1000× groter energieverschil ΔE vertonen dan voor een proton (als we ons nu tot protonen beperken). Men kan het verband als volgt inzien. Het verschil tussen de aantallen protonen resp. elektronen in de beide genoemde toestanden is evenredig met ΔE (zie verg. (8), die ook voor elektronen geldt). Het aantal elektronenspins dat kan bijdragen tot energie-absorptie uit het wisselveld, is derhalve ca. 1000× zo groot als het aantal protonenspins, bij eenzelfde totale aantal per volume-eenheid. Bovendien is het energiequantum ΔE dat bij elke overgang tussen de beide toestanden wordt opgenomen uit het wisselveld, ook ca. 1000× groter (dit kwam reeds tot uiting in het frequentieverschil), zodat de energie-absorptie — oftewel het gemeten signaal — bij overigens gelijke omstandigheden voor de elektronen ca. 10^6× zo sterk is als voor protonen.

Weliswaar leveren de detectoren die men voor centimetergolven kan gebruiken een aanzienlijk slechtere signaal-ruisverhouding dan die voor golflengten van enige tientallen meters, en ook kan de lijnbreedte (waarmee de te registreren intensiteit omgekeerd evenredig is) bij paramagnetische resonantie enige malen groter zijn dan bij kernspinresonantie. Toch blijft de eerstgenoemde methode in gevoeligheid verreweg de meerdere van de laatste, d.w.z. men kan het paramagnetische resonantie-onderzoek bij zeer veel kleinere concentraties van resonatoren toepassen.

Hieraan is het juist te danken dat men met de paramagnetische resonantie nuttige resultaten heeft kunnen boeken: de paramagnetische centra zijn gewoonlijk slechts in geringe concentratie aanwezig, terwijl voor de kernspinresonantie meestal het geheel van de onderzochte stof meedoet.

Dit brengt ons tot het laatste verschilpunt waarop we willen wijzen, nl. wat betreft de informatie die men met de beide onderzoekmethodes kan verkrijgen. De paramagnetische resonantie geeft informatie omtrent de directe omgeving van een paramagnetisch centrum, de kernspinresonantie daarentegen omtrent de structuur van moleculen of van kristallen als geheel, eventueel ook omtrent de invloed van verontreinigingen (ook niet-paramagnetische) op die structuur.

Een recente verdere ontwikkeling in de besproken technieken is het onderzoek van zg. dubbele resonantie. Hierbij wordt in een stof tegelijkertijd een paramagnetische èn een kernspinresonantie opgewekt. Het is hierdoor mogelijk het kern-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

spinresonantiesignaal zeer veel sterker te maken, zodat ook kernen die in geringe concentratie aanwezig zijn, voor het onderzoek toegankelijk worden [12]). Tevens wordt het paramagnetische resonantiespectrum beïnvloed door de overgangen tussen de energieniveaus die aan verschillende kernspinoriëntaties beantwoorden [13]). Het is gebleken dat hierdoor nog meer gegevens over de eigenschappen van de vaste stof kunnen worden verkregen. Op deze methodieken en de toepassing ervan kunnen we echter binnen het bestek van dit artikel niet verder ingaan.

[12]) A. W. Overhauser, Polarization of nuclei in metals, Phys. Rev. **91**, 476, 1953. Zie ook: H. G. Beljers, L. van der Kint en J. S. van Wieringen, Overhauser effect in a free radical, Phys. Rev. **95**, 1683, 1954.

[13]) Men spreekt hier van „Endor" (electron nuclear double resonance). Zie G. Feher, Electron spin resonance experiments on donors in silicon, Phys. Rev. **114**, 1219-1244, 1959 (no. 5).

Samenvatting. De kernspinresonantie veroorzaakt een specifieke absorptie van elektromagnetische golven (meestal het best meetbaar in het metergolvengebied) door bepaalde atoomkernen, vooral van waterstofkernen, indien deze in een constant magneetveld zijn geplaatst. Daar de resonantie van een bepaalde kern wordt beïnvloed door de velden van nabuurkernen en van elektronen, kunnen uit het kernspinabsorptiespectrum velerlei inlichtingen verkregen worden over de stof waarin de kernen voorkomen. In vaste stoffen uit zich de genoemde invloed in een sterke verbreding van de resonantielijn, in vloeistoffen in een splitsing in een aantal dicht bij elkaar gelegen componenten. Na een beknopte uiteenzetting van de theorie van het verschijnsel worden in het artikel twee apparaturen voor het opnemen van de absorptiespectra beschreven, de ene geschikt voor vloeistoffen, de andere voor vaste stoffen. De essentieel verschillende eisen voor deze beide gevallen worden enigszins uitvoerig toegelicht. Van de talrijke toepassingen die men van de kernspinresonantie reeds heeft gemaakt, en die b.v. omvatten de identificatie van verbindingen (analyse van organische vloeistoffen) en het structuuronderzoek van moleculen en van kristallen, worden tot besluit van het artikel een aantal voorbeelden besproken.

DE TEMPERATUREN IN ARMATUREN VOOR GLOEILAMPEN

door L. J. H. EXALTO.

536.4:628.95:683.865

Sinds een aantal jaren is er in vele landen een verheugende activiteit waar te nemen in het ontwerpen van verlichtingsarmaturen, niet alleen voor de nieuwe lichtbronnen (zoals fluorescentielampen in diverse uitvoeringen) maar ook voor de aloude gloeilamp. Deze activiteit is vermoedelijk gestimuleerd door de huizenbouw op grote schaal na de oorlogsjaren, door een evolutie in de smaak van het publiek en door een toenemende belangstelling voor dit object van de zijde van de kunstnijverheid. Het gevolg is dat er thans met een verscheidenheid van vormen voor armaturen wordt geëxperimenteerd, soms met meer nadruk op het esthetische motief dan op de doelmatigheid. Voor zover in zulk een geval de efficiëntie van de verlichting in het gedrang komt, zal het publiek zelf moeten beslissen of het hiermee genoegen wil nemen; in geen geval echter mag de veiligheid in gevaar komen. Een aspect van de veiligheidseisen, speciaal voor gloeilamparmaturen, wordt in het onderstaande artikel behandeld.

Armaturen voor gloeilampen moeten aan verschillende veiligheidseisen voldoen. In de eerste plaats moet de gebruiker beveiligd zijn tegen aanraking van delen die onder spanning staan. In de tweede plaats zal men bepaalde grenzen stellen wat betreft de in het gebruik optredende temperaturen. Het is duidelijk dat een armatuur waarvan de buitenkant te heet wordt, direct gevaar voor zijn omgeving kan opleveren. Gevaar kan indirect ook optreden wanneeer bepaalde punten binnen de armatuur zeer heet worden, met name indien hierdoor kortsluiting kan ontstaan (zie b.v. het kabelsplitsingspunt, *s* in *fig. 1*) of sluiting met aanraakbare metalen delen van de armatuur.

De nadere precisering van de veiligheidseisen en de methodes voor beproeving van de armaturen, met name wat betreft de optredende temperaturen, zijn thans bij de C.E.E. [1]) in studie. Uiteraard zal men de armaturen moeten beproeven op een wijze die overeenkomt met de zwaarste belasting in het normale gebruik. Dit zou kunnen betekenen: voorzien van een lamp (of lampen) van het maximale vermogen waarvoor de armatuur bestemd is. De zaak is echter ingewikkelder, want de temperaturen die in een gegeven armatuur optreden, worden niet uitsluitend bepaald door het vermogen, d.w.z. de totale ontwikkelde warmte per tijdseenheid. Ook de temperatuurverdeling in de gloeilamp zelf, die voor verschillende soorten lampen nogal uiteen kan lopen, is op die temperaturen van invloed, en verder de wijze waarop de warmte aan de armatuur wordt

[1]) International Commission on rules for the approval of Electrical Equipment.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

medegedeeld, d.w.z. de combinatie van geleiding, convectie en straling, die van aard en vorm van lamp en armatuur beide afhangt. Dit maakt het gewenst, voor de beproeving van de armaturen een standaardwarmtebron in te voeren, ten einde een onpartijdige beoordeling mogelijk te maken.

De standaardwarmtebron (waarover we aan het eind nog iets meer zullen zeggen) zal men zo moeten kiezen dat zijn verhittende werking redelijk overeenkomt met die van „normale" lampen. Hierdoor is de vraag actueel geworden naar het gedrag van diverse soorten lampen uit het oogpunt van de verhitting van een armatuur. In hetgeen volgt, geven we enkele resultaten van de omvangrijke onderzoekingen die ter beantwoording van de genoemde vraag bij Philips op touw zijn gezet.

De eerste meetserie die we willen bespreken, heeft betrekking op de eenvoudigste „armatuur": de naakte lamp, hangende aan twee koperdraden in

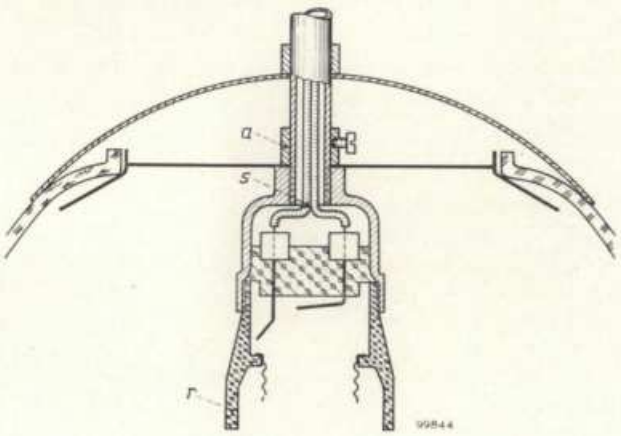


Fig. 1. Lamphouder, aangebracht in een armatuur. Bij het onderzoek werden de temperaturen gemeten o.a. aan de rand van de lamphouder (*r*), op de isolatie in het kabelsplitsingspunt (*s*) en op de stelring (*a*).

rustige lucht. Hierbij interesseert men zich met name voor de temperatuurverhoging (boven de omgevingstemperatuur) van de lampvoet. Deze temperatuurverhoging is geheel te wijten aan geleiding en aan convectie in het vulgas van de gloeilamp — waarbij de gloeidraadconstructie en de afmetingen van de lamp van invloed zijn —, terwijl de straling vrijwel geen rol speelt.

In *fig. 2* zijn een aantal meetresultaten uitgezet. Gemeten werd de temperatuurverhoging Δt_b van de rand van de lampvoet [2]), aan een reeks met gas gevulde 60-W- en 100-W-lampen, voor 220-230

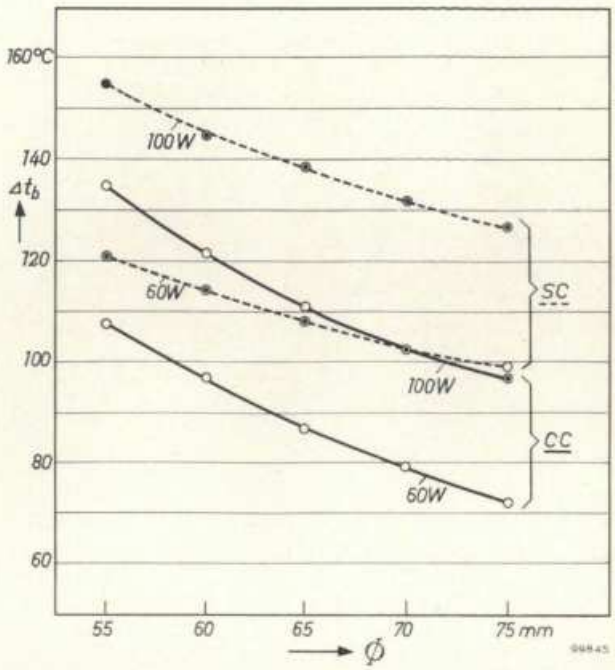


Fig. 2. Temperatuurverhoging Δt_b (boven omgevingstemperatuur) van de rand van de lampvoet van brandende gloeilampen, vrij hangend aan twee koperdraden in rustige lucht. Uitgezet is Δt_b als functie van de ballondiameter Φ.
Getrokken lijnen: lampen met dubbel gespiraliseerde gloeidraad (CC), voor 220-230 V en 60 resp. 100 W.
Gestippelde lijnen: analoge lampen met enkel gespiraliseerde gloeidraad (SC).

volt, en wel met enkel gespiraliseerde en met dubbel gespiraliseerde gloeidraad (resp. aangeduid met SC = „single coil" en CC = „coiled coil"). Daar bij de dubbelspiraallampen minder warmte aan het vulgas verloren gaat dan bij de enkelspiraallampen [3]), kan men bij de eerstgenoemde ceteris paribus lagere waarden van Δt_b verwachten. Om de invloed van de lampafmetingen na te gaan, werden de proeflampen gemaakt met diameters, opklimmend in 5-mm-stappen van 55 tot 75 mm, en met aangepaste overige afmetingen (zie *fig. 3*).

Uit fig. 2 blijkt dat Δt_b toeneemt met afnemende afmetingen van de lamp. Verder ziet men dat voor een dubbel gespiraliseerde gloeidraad, dank zij het genoemde kleinere warmteverlies aan het vulgas, de ballon twee tot drie stappen kleiner mag worden gekozen dan voor een enkel gespiraliseerde gloeidraad, indien men bij gegeven vermogen dezelfde waarde van Δt_b wil laten optreden.

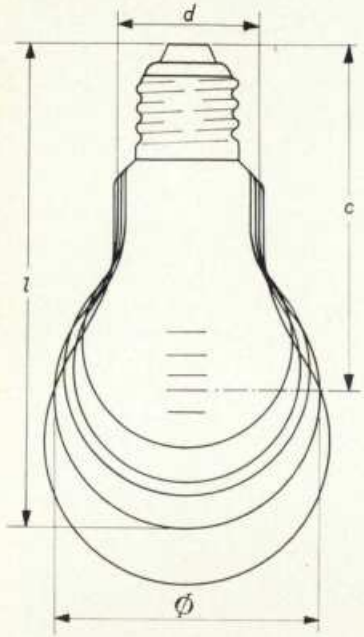
Aanzienlijk lagere waarden van Δt_b dan hier gemeten, vindt men bij het onderzoek van vacuümlampen, van hetzelfde vermogen en in dezelfde vrije ophanging. Dit is begrijpelijk, want bij deze lampen treedt in het geheel geen warmteverlies aan een vulgas op; dat verlies (of liever: die winstverminde-

[2]) Volgens een methode, beschreven in: J. N. Bowtell, A method of measuring cap temperatures of general purpose tungsten filament lamps in free air, Light and Lighting **51**, 402-403, 1958 (no. 12).

[3]) Dit is juist de oorzaak van de rendementsverbetering die het dubbel spiraliseren meebracht. Zie b.v. W. Geiss, Philips techn. T. **1**, 97, 1936 en **6**, 338, 1941.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023



Φ	l	d	c
55	106	33	76
60	115	33	82
65	118	35	87
70	127	37	91
75	142	39	97

Fig. 3. Maatschets van de reeks gloeilampen die voor de metingen werd vervaardigd. De diameter Φ liep in stappen van 5 mm op, de overige afmetingen waren hierbij aangepast. Het tabelletje geeft alle afmetingen in mm. De horizontale streepjes ongeveer in het midden van de ballons duiden de plaats van het gloeilichaam aan. Alle lampen werden voorzien van een edisonvoet E27/30.

ring) heeft men op de koop toe moeten nemen om de hogere gloeidraadtemperatuur mogelijk te maken, waardoor de met gas gevulde lamp zich gunstig van de vacuümlamp onderscheidt (zie b.v. de in [3]) aangehaalde artikelen). We vermelden dit in dit verband om de vraag die hier aan de orde is in het juiste licht te plaatsen: niemand zal willen bepleiten, ter wille van een geringere verhitting der armaturen de grote rendementswinst van de met gas gevulde lamp maar weer prijs te geven!

Na het behandelde geval van de naakt opgehangen lamp geven we een aantal meetresultaten aan een armatuur die als een benadering van een tegenovergesteld grensgeval kan worden beschouwd. Dit grensgeval zou zijn een lichaam dat de lamp nauw omsluit en dat alle warmte die de lamp afgeeft, absorbeert, met inbegrip van de straling. Bij zulk een „armatuur" zou het lampvermogen alléén, in verband natuurlijk met de afkoelingsmogelijkheden van de armatuur, de optredende temperatuurverhogingen van alle delen bepalen. De onderzochte armatuur was van metaal, min of meer kegelvormig en van onderen open, zonder ventilatie boven. Gemeten werden [4]) o.a. de temperatuurverhoging $\Delta t_s'$ van het kabelsplitsingspunt en $\Delta t_d'$ van de metalen doorvoernippel in de punt van de kegel, voor dezelfde reeksen lampen als in het eerst besproken geval. In *fig. 4* zijn deze waarden $\Delta t'$ uitgezet, en wel als functie van de in fig. 2 gegeven, aan de naakte lamp vastgestelde temperatuurverhoging Δt_b van de rand van de lampvoet. De afwijking van het genoemde grensgeval (geheel afsluitende armatuur) blijkt toch niet onaanzienlijk te zijn, want de verwachting dat alleen het vermogen de temperatuurverhogingen zou bepalen, komt slechts in zeer grove benadering uit. Ook een andere verwachting komt niet uit: men had misschien kunnen verwachten dat de waarde Δt_b representatief zou zijn voor de verhittende werking van de lamp, d.w.z. dat deze waarde in hoofdzaak alle waarden $\Delta t'$ in een armatuur zou bepalen — juist om dit te toetsen, hebben we de resultaten op de genoemde manier uitgezet. Was dit bewaarheid (en ook voor andere armatuurvormen geldig), dan was het een betrekkelijk eenvoudige zaak geweest om standaardwarmtebronnen voor de keuring te creëren. Uit fig. 4 blijkt echter duidelijk dat de feiten anders zijn. De correlatie tussen Δt_b en b.v. $\Delta t_s'$, hoewel onmiskenbaar aanwezig, is zeer onvolledig; met name is bij gegeven vermogen het met een relatief verschil in Δt_b corresponderende

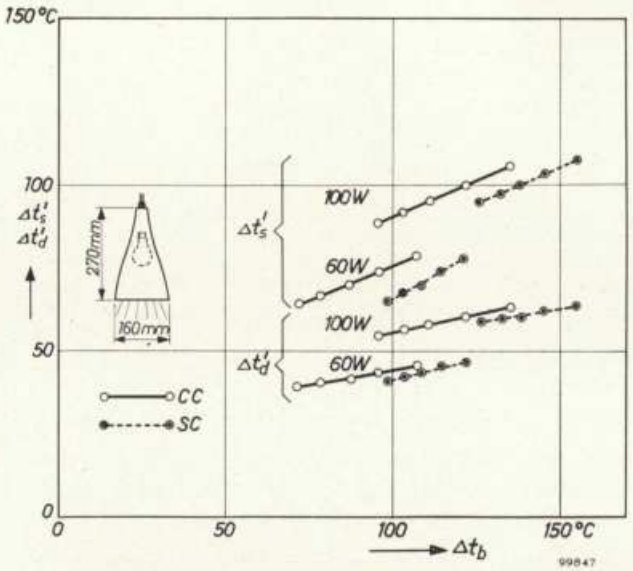


Fig. 4. Temperatuurverhogingen, gemeten met dezelfde series lampen als in fig. 2, in een kegelvormige, van onderen open, metalen armatuur, zonder ventilatie boven (zie inzet). Uitgezet zijn de temperatuurverhoging op het kabelsplitsingspunt, $\Delta t_s'$, en die aan de doorvoernippel, $\Delta t_d'$, als functie van de temperatuurverhoging Δt_b die de rand van de lampvoet van de gebruikte lamp krijgt als deze vrij in lucht brandt (fig. 2). De getrokken lijnen slaan weer op de dubbelspiraallampen, de gestippelde op enkelspiraallampen. Op elke lijn behoren de vijf getekende meetpunten, opeenvolgend van links naar rechts, bij lampen met diameters 75-70-65-60-55 mm.

Was het vermogen alléén bepalend voor de verhitting van de armatuur, dan zouden de lijnen horizontaal moeten lopen. Was de waarde van Δt_b bepalend, dan zou men lijnen kunnen verwachten die nagenoeg door de oorsprong gaan. De werkelijkheid blijkt daartussenin te liggen.

[4]) Voor een beschrijving van de meetmethode, zie H. F. Stephenson, The measurement of temperature in lighting equipment, Light and Lighting **47**, 369-372, 1954. (Deze methode wordt ook gebruikt door de C.E.E.)
Ook: Flameproof electric lighting fittings, British Standard 889 : 1947.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

relatieve verschil in $\Delta t_s'$ (of $\Delta t'$ voor enigerlei andere plaats) aanzienlijk minder. Dit constateert men zowel bij vergelijking van lampen die alleen in afmetingen verschillen, alsook — en zelfs nog duidelijker — bij vergelijking van lampen die alleen verschillen in de constructie van het gloeilichaam (CC en SC). Het niet onaanzienlijke verschil tussen CC en SC wat betreft de warmteverliezen aan het vulgas heeft dus slechts weinig invloed op de temperatuurverhogingen in de armatuur.

Tot slot geeft *fig.* 5 de resultaten weer van analoge metingen aan een geheel gesloten, bolvormige, melkglazen armatuur. Zulk een armatuur kan beschouwd worden als tussenvorm tussen de eerst behandelde twee gevallen — de naakte lamp en de kegelvormige metalen armatuur. Behalve het kabelsplitsingspunt ($\Delta t_s'$) werd hier de rand van de lamphouder ($\Delta t_r'$) als meetpunt gekozen. Kwalitatief en tot op zekere hoogte ook kwantitatief zijn de uitkomsten voor deze armatuur geheel vergelijkbaar met die voor de metalen kegel. Ook nu zijn de relatieve verschillen van $\Delta t_s'$ (en $\Delta t_r'$) voor de verschillende lampen aanzienlijk kleiner dan de relatieve verschillen van Δt_b. Verder constateert men weer dat het vermogen alleen geenszins de waarden van $\Delta t'$ bepaalt. Voor beide soorten armaturen echter blijkt te gelden dat met gebruik van dezelfde soort lamp (d.w.z. zelfde soort gloeilichaam — enkel of dubbel gespiraliseerd — en gelijke afmetingen) de overgang van 60 W tot 100 W voert tot een toeneming van ca. 40% in de waarden Δt. Bovendien ziet men voor beide soorten armaturen de belangrijke conclusie bevestigd die reeds bij beschouwing van fig. 2 naar voren kwam: bij een dubbel gespiraliseerde gloeidraad krijgt men ceteris paribus geringere temperatuurverhogingen dan bij een enkel gespiraliseerde. In beide soorten armaturen, de metalen kegel en de melkglazen ballon, kan men daardoor (wat betreft de door ons gemeten punten, die echter representatief zijn voor de gehele armatuur) de dubbelspiraallamp één tot twee stappen kleiner maken dan de enkelspiraallamp.

De geschetste proefresultaten — een summiere samenvatting van een uitgebreid onderzoek, dat nog niet zijn eindfaze heeft bereikt — geven niet meer dan een eerste oriëntatie omtrent het aangesneden probleem. Toch leveren de tot dusver verkregen resultaten al voldoende inzicht dat men zich eraan kan wagen, standaardwarmtebronnen te maken. Dit zullen warmtebronnen moeten zijn die worden voorzien van een normale lampvoet, om ze in armaturen te kunnen aanbrengen, en die hun warmte op ongeveer dezelfde wijze als een normale gloeilamp afgeven — met andere woorden, het zullen in wezen ook gloeilampen zijn, al interesseert hierbij de lichtproduktie niet. Uit de experimenten blijkt dat men niet alleen Δt_b maar ook vermogen en constructie van de standaardwarmtebronnen in een specificatie zal moeten vastleggen. Men is thans bezig met een eerste ontwerp in deze richting, dat vervolgens terdege in de beproevingspraktijk getoetst zal moeten worden.

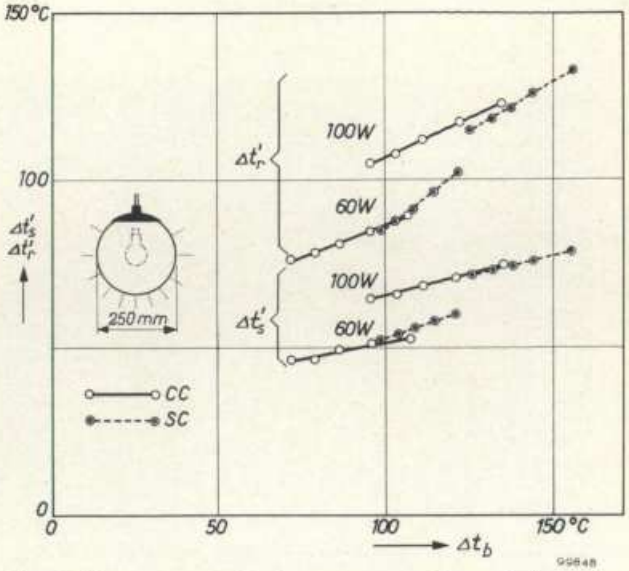


Fig. 5. Temperatuurverhogingen gemeten in een bolvormige melkglazen armatuur (zie inzet), op analoge manier uitgezet als in fig. 4. Het betreft hier de temperatuurverhoging op het kabelsplitsingspunt, $\Delta t_s'$, en die aan de lamphouderrand, $\Delta t_r'$.

Samenvatting. Voor het keuren van armaturen, wat betreft de optredende verhitting, is het wenselijk de lamp(en) te vervangen door een standaardwarmtebron. De vraag rijst, hoe deze zal moeten worden gekozen om de verhittende werking van de in aanmerking komende soorten gloeilampen redelijk na te bootsen. Een uitvoerig onderzoek omtrent deze verhittende werking, uitgevoerd met lampen van verschillende vermogens en afmetingen in verschillende armaturen, leidt tot de conclusie dat de temperatuurverhogingen niet uitsluitend worden bepaald door het vermogen, en evenmin uitsluitend door Δt_b (temperatuur van de lampvoet van de naakt opgehangen lamp). Een ander belangrijk resultaat is dat lampen met dubbel gespiraliseerde gloeidraad geringere temperatuurverhogingen in de armaturen veroorzaken dan, overigens geheel gelijke, lampen met enkel gespiraliseerde gloeidraad.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

BEREIDING VAN RADIOACTIEVE VERBINDINGEN

Het bereiden van chemische verbindingen die gemerkt zijn met een radioactief isotoop dat uitsluitend of in hoofdzaak β-straling uitzendt, dient zo te gebeuren dat de atmosfeer waarin gewerkt wordt, niet door vluchtige of stuivende radioactieve stoffen kan worden verontreinigd. Daarom geschiedt het bereiden in een afgesloten ruimte (veelal aangeduid als „glove-box" of „ventilated cabinet"), waarin men manipuleert met behulp van luchtdicht in de wand bevestigde rubberhandschoenen, die van buiten af toegankelijk zijn. In de ruimte wordt een kleine onderdruk (5 cm water) onderhouden.

De foto toont het bereiden van tricresylfosfaat met het radioactieve isotoop ^{32}P in het Isotopenlaboratorium van de N.V. Philips-Duphar te Amsterdam. Deze verbinding wordt als speurstof („tracer") gebruikt in de petroleumindustrie.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

CONTINUE METING VAN DE HARTFREQUENTIE VAN WERKENDE PERSONEN

door G. A. HARTEN en A. K. KORONCAI.

53.083:612.16

Het meten van de hartfrequentie is een belangrijk hulpmiddel bij het bepalen van het energieverbruik van het menselijk lichaam en bij het onderzoek omtrent de vraag of de arbeid verrichtende mens door de aanwezigheid van ongunstige omstandigheden fysiek niet zwaarder belast wordt dan nodig is. De waarde die de hartfrequentie aanneemt, bestaat nl. uit een deel dat in betrekking staat tot het zojuist genoemde energieverbruik, plus een deel dat veroorzaakt kan worden door een te hoge omgevingstemperatuur, een ongunstige houding — bepaalde spieren zijn dan permanent gecontraheerd, hetgeen de circulatie erin bemoeilijkt —, een nerveuze spanning, roken, enz.

Het verband tussen de eerstgenoemde component en het energieverbruik kan men op verschillende wijzen in het laboratorium met redelijke nauwkeurigheid bepalen en in verband brengen met het zuurstofverbruik, dat een directe maat is voor het energieverbruik. Meet men dus tegelijkertijd de hartfrequentie en het zuurstofverbruik, dan kan men de grootte van de extracomponent berekenen [1]).

Laat men de meting van het zuurstofverbruik achterwege en beperkt men zich tot het meten van de hartfrequentie, dan voert men weliswaar geen nauwkeurige meting van het energieverbruik uit, maar toch krijgt ook dàn de arts een redelijk goed inzicht — gevallen waar de extracomponent zeer groot is, daargelaten — in de wijze waarop de proefpersoon op zijn arbeid reageert. Globaal corresponderen frequenties van 70 tot 80 slagen per minuut met lichte (zittende) arbeid, 80 tot 100 met matig zware, en 100 tot 130 met zware arbeid. De begrippen licht, zwaar enz. hebben hier uiteraard geen absolute betekenis, maar geven aan hoe de proefpersoon zelf de arbeid (blijkens zijn hartfrequentie) waardeert. Wanneer vermoeidheid gaat optreden, neemt de extracomponent toe en stijgt dus de hartfrequentie.

Vanzelfsprekend is de normale wijze waarop men de hartfrequentie bepaalt, nl. door voelen van de pols, bij een dergelijk arbeidsfysiologisch onderzoek in het algemeen onbruikbaar; van een persoon die werk verricht, kan men niet de pols vasthouden. Laat men de proefpersoon plotseling zijn werk onderbreken, dan verandert de hartfrequentie meestal zo snel, dat ook een direct na de onderbreking uitgevoerde meting reeds een aanzienlijke fout vertoont, zelfs indien men de tijd waarin men de polsslagen telt, beperkt tot 10 seconden.

Ten einde op ieder gewenst ogenblik (eventueel zelfs continu) de hartfrequentie van werkende personen te kunnen meten, is te Eindhoven een apparaat ontwikkeld dat zulks mogelijk maakt zonder dat de proefpersoon in zijn bewegingen belemmerd wordt [2]) (*fig. 1*). Het principe ervan is als volgt.

Fig. 1. Het deel van de apparatuur voor continue meting van de hartfrequentie dat door de proefpersoon gedragen wordt.

[1]) Zie G. J. Fortuin, G. A. Harten, G. de Maar en P. A. van Wely, Tijdschr. soc. Geneesk. **37**, 389, 1959 (no. 10).

[2]) Literatuuropgaven betreffende andere apparaten voor het meten van de hartfrequentie vindt men bij E. A. Müller en W. Himmelmann, Int. Z. angew. Physiol. (einschl. Arbeitsphysiol.) **16**, 400, 1957.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Op de oorlel van de proefpersoon bevindt zich een klemmetje dat aan de ene kant een gloeilampje en aan de andere kant een fototransistor OCP 71 bevat. Bij iedere hartslag verandert de bloedstroom gedurende korte tijd de hoeveelheid licht die de oorlel doorlaat, waardoor ook de stroom door de fototransistor dienovereenkomstig verandert. De hiervan afgeleide spanningsimpulsen worden, na versterking, toegevoerd aan een impulsvormer, die bij iedere hartslag een rechthoekige impuls aflevert. Laatstgenoemde impuls stelt, via een schakeltransistor, een laagfrequentieoscillator (frequentie ca. 3000 Hz) in werking, die de draaggolf van een kleine zender (frequentie 10 tot 15 MHz) moduleert. Het signaal van deze zender kan worden opgevangen met een normaal radiotoestel. Bij iedere hartslag laat dit dus een kortstondig piepgeluid horen. Het aantal slagen dat in 10 of 15 seconden optreedt, kan door een waarnemer geteld worden.

Het opneemelement (*fig. 2* en *3*) en alle verder genoemde onderdelen t/m de zender zijn bijzonder klein en licht en hinderen de proefpersoon bij zijn werk nauwelijks. De wijze waarop deze de apparatuur draagt, vond men reeds in fig. 1. Het totale gewicht van de uitrusting is iets minder dan 1,4 kg. Afgezien van de fototransistor bevindt de gehele elektronische schakeling (vgl. *fig. 4*) zich in het rechterdoosje, het andere bevat 18 kleine nikkel-cadmium-accumulatoren en een potentiometer voor het instellen van de stroom die door het lampje vloeit. De antenne is een normale uitschuifbare autoantenne. Het apparaatje kan 8 uur werken alvorens men de accumulatoren weer moet laden. Dit vereist 10 tot 12 uur.

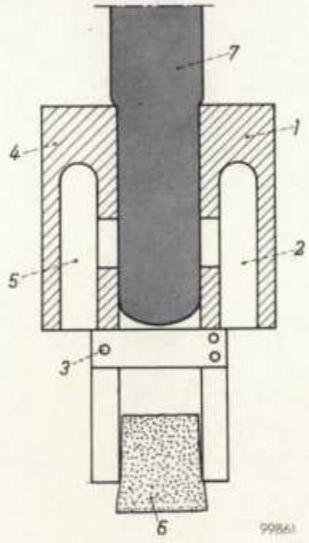


Fig. 2. Klemmetje voor gloeilampje en fototransistor, dat op de oorlel wordt geplaatst. *1* vaste arm met ruimte *2* voor gloeilampje. *3* draaipunt. *4* draaibare arm met ruimte *5* voor fototransistor. *6* stukje schuimplastiek dat als veer fungeert. *7* oorlel.

Fig. 3. De wijze waarop de klem op het oor wordt aangebracht en waarop de draden aan het oor zijn opgehangen om de klem zoveel mogelijk te ontlasten. Zonder deze ontlasting voert de klem, als de draden slingeren, bewegingen uit die storingen veroorzaken. Het klemmetje zelf weegt ca. 2½ gram, de veerkracht mag niet groter dan 20 tot 30 gram gekozen worden.

Ter vermindering van storingen is de versterker zodanig ontworpen dat slechts frequenties tussen ongeveer 1 en 3 Hz (60 en 180 slagen per minuut) voldoende worden doorgelaten (*fig. 5*). De storingen worden in hoofdzaak veroorzaakt door het lichtnet (brom), en door al te sterke bewegingen van de proefpersoon. De frequentie van storingen van het laatstgenoemde soort is van de orde van grootte van 10 Hz. Bevindt de proefpersoon zich in de nabijheid van een sterke bron van infrarode straling, dan moet het oor worden afgeschermd; het laat infrarode (evenals zichtbare rode) straling nl. vrij goed door, terwijl de fototransistor reageert op straling tot een golflengte van ca. 1,5 μ [3]).

Indien men veel metingen wil uitvoeren, of continu wil meten, is de methode waarbij men slagen telt, natuurlijk minder geschikt. Wij hebben daarom een meet- en registreerapparatuur ontworpen die dit werk kan overnemen. *Fig. 6* toont een blokschema hiervan. Het blok *1* is het radio-ontvangtoestel, dat dus bij iedere hartslag gedurende korte tijd een signaal van 3000 Hz afgeeft. In het blok *2*

[3]) Vgl. b.v. F. H. R. Almer en P. G. van Zanten, Een experimentele pyrometer met fototransistor voor onderzoek aan radiobuizen, Philips techn. T. **20**, 79-83, 1958.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

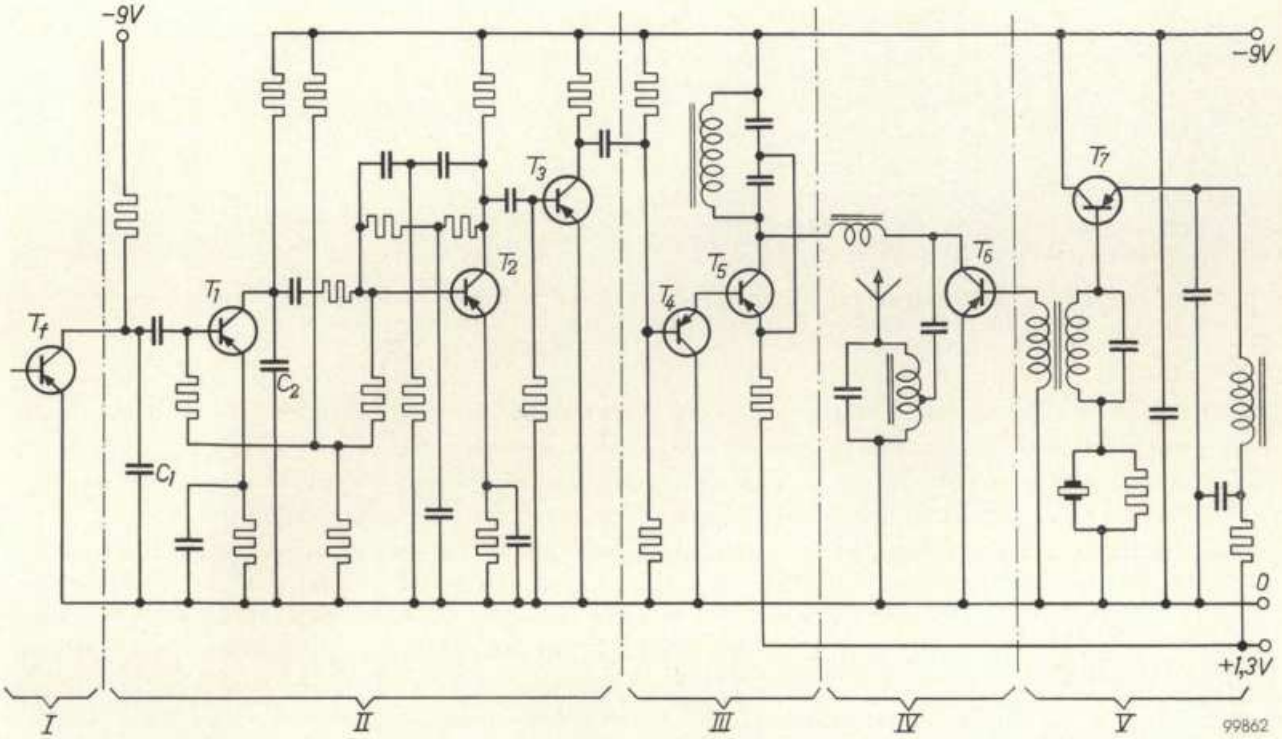


Fig. 4. De elektronische schakeling die de te onderzoeken persoon bij zich draagt. In vak *I* (geheel links) ziet men de fototransistor T_f, die zich in de oorklem bevindt, in vak *II* de selectieve versterker met impulsvormer. De gewenste frequentiekarakteristiek wordt verkregen met behulp van een dubbele-T-filter [4]) en condensatoren C_1 en C_2 (1,6 μF). In vak *III* ziet men een oscillator voor 3000 Hz (met transistor T_4), die via de schakeltransistor T_5 in werking gesteld wordt tijdens de duur van de impulsen die de impulsvormer (vak *II*) afgeeft. Deze oscillator moduleert de draaggolf van de zender (frequentie 10-15 MHz), welke bestaat uit een transistor-kristaloscillator (vak *V*), die inductief is gekoppeld aan een eindtrap (vak *IV*). De fototransistor T_f wordt gevoed met een afzonderlijke spanningsbron. De schakeling van vak *II* is gemonteerd in een blokje kunststof van 35×35×70 mm. De schakelingen van vak *III* en *IV* bevinden zich samen in een dergelijk blokje van 30×35×90 mm. Hetzelfde geldt voor die van vak *V*.

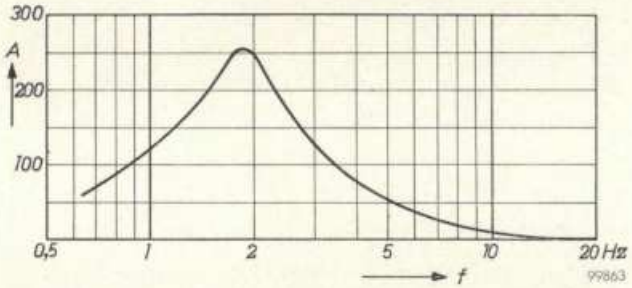


Fig. 5. De frequentiekarakteristiek (spanningsversterking *A* tegen frequentie *f*) van de versterker (fig. 4, vak *II*). Voor frequenties buiten het gebied van 1 tot 3 Hz is de versterking kleiner dan de helft van de maximale.

passeert dit signaal een versterker die slechts frequenties in de buurt van 3000 Hz doorlaat (ter vermindering van storingen), en wordt het vervolgens omgezet in een rechthoekige impuls. In het blok *3* bevindt zich een frequentiemeetschakeling, die bestaat uit een univibrator (monostabiele multivibrator) gevolgd door een zg. diodepompschakeling [5]) en een *RC*-keten, waarin de meter *4* is opgenomen. De *RC*-tijd van deze keten is ca.

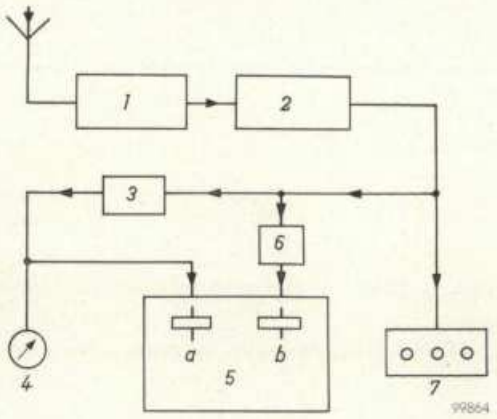


Fig. 6. Blokschema (vereenvoudigd) van de apparatuur voor meting en registratie van de hartfrequentie. *1* radio-ontvangtoestel. *2* selectieve versterker (3000 Hz) met impulsvormer. *3* frequentiemeetschakeling. *4* wijzerinstrument met schaal van 1 tot 3 Hz (60 tot 180 slagen/min). *5* registreerapparaat; de schrijver *a* hiervan ontvangt, evenals de meter *4*, het uitgangssignaal van de frequentiemeetschakeling. *6* schakeling met behulp waarvan men de schrijver *b* van *5* snelle variaties van de hartfrequentie kan laten registreren. *7* elektrisch telwerk.

[4]) Een behandeling van de eigenschappen van deze filters vindt men o.a. in D. H. Smith, Electron. Engng. **29**, 71, 1957.

[5]) De diodepompschakeling vindt men uitvoerig behandeld in J. B. Earnshaw, Electron. Engng. **28**, 26, 1956. Een recente toepassing ervan vindt men in J. J. van Zolingen, Philips techn. T. **21**, 136-146, 1959 (no. 5), en wel op blz. 141 e.v.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

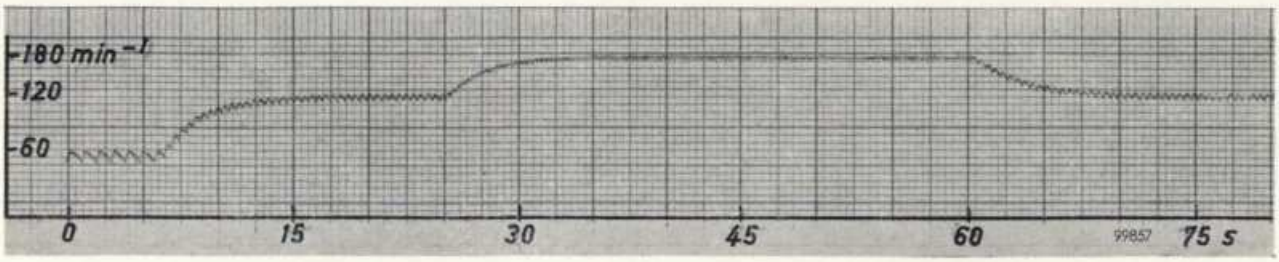
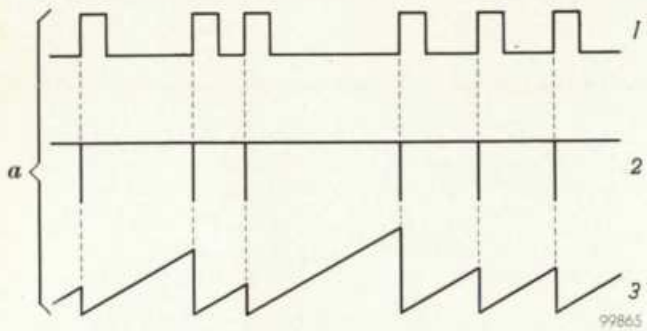
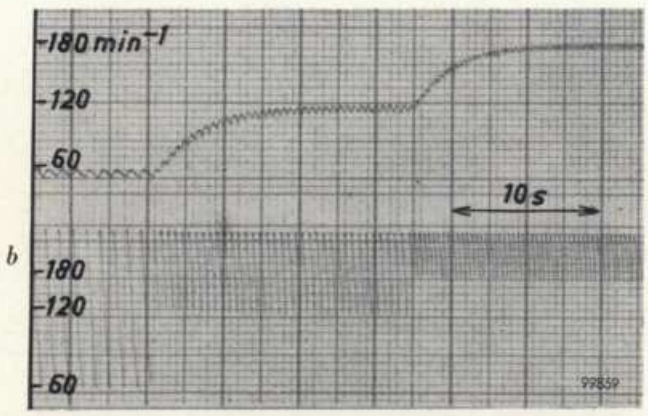


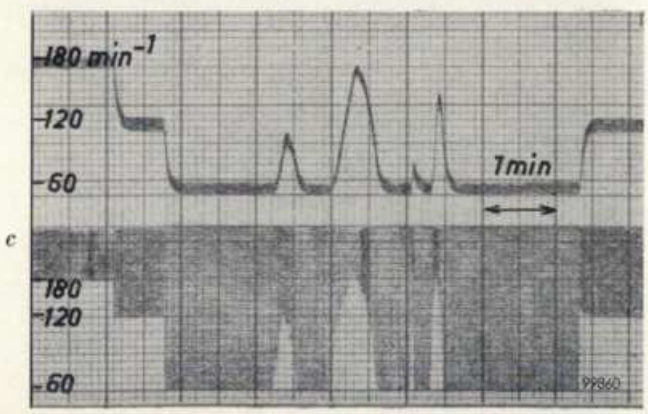
Fig. 7. Registrogram van het uitgangssignaal van de frequentiemeetschakeling (fig. 6, blok 3) bij frequenties van 1, 2 en 3 Hz (60, 120 en 180 slagen per minuut). Men ziet dat de meter tussen twee slagen iets terugloopt. De aanwijstijd is hier ongeveer 12 seconden.

5 seconden. De aanwijzing van de meter *4* is dus een soort gemiddelde van de hartfrequenties die optraden in de 5 à 10 seconden die aan het ogenblik van aflezen voorafgingen. Zeer snelle veranderingen van de hartfrequentie kan deze meter natuurlijk niet volgen, maar voor de meest voorkomende gevallen is de aanwijstijd kort genoeg. Indien men een kortere *RC*-tijd kiest, neemt de meteruitslag tussen iedere twee hartslagen aanzienlijk af, hetgeen het aflezen bemoeilijkt. De zojuist genoemde waarde is gebleken een bruikbaar compromis op te leveren tussen de afleesbaarheid en het volgen der frequentievariaties. De schakeling is zo ingericht dat de schaal van de meter het frequentiegebied van 1 tot 3 Hz omvat. Het uitgangssignaal van *3* kan men desgewenst ook registreren, met behulp van de schrijver *a* van het apparaat *5* (*fig. 7*).

Wenst men snelle variaties van de hartfrequentie nauwkeurig te volgen, dan kan men gebruik maken van de schakeling *6* in fig. 6. Deze levert zaagtandvormige impulsen af, waarvan de amplitude een maat is voor de tijd die tussen twee hartslagen verloopt (*fig. 8a* en *b*). Indien men deze impulsen registreert en een kromme trekt door hun toppen, verkrijgt men een resultaat dat men zich geleverd kan denken door een registrerende frequentiemeter met zeer korte aanwijstijd [6]). De schrijver produceert deze kromme zèlf indien men de papiersnelheid voldoende klein kiest (fig. 8c). Men moet met het verlagen van de papiersnelheid uiteraard niet zo ver gaan dat het voordeel van de snelle aanwijzing weer verloren gaat.







[6]) De gedachte om deze methode hier toe te passen, is afkomstig van G. Klein van het Natuurkundig Laboratorium.

Fig. 8. *a*) De schakeling van fig. 6, blok *6*, werkt aldus dat de uitgangsimpulsen *1* van blok *2* (ontstaan door gelijkrichten van de 3000 Hz-signalen) worden toegevoerd aan een impulsvormer, die ze omzet in veel smallere impulsen *2* (ca. 3 ms breed). Deze ontladen via een transistorschakeling een condensator, welke in de tijd tussen twee impulsen weer wordt geladen. De spanning over deze condensator vertoont het verloop *3*. De hoogte van de zaagtandvormige spanningspieken is een maat voor de verlopen tijd.

b) Registrogram van het uitgangssignaal van de frequentiemeetschakeling met diodepompcircuit (boven) en van dat van de onder *a* genoemde schakeling. De achtereenvolgens toegevoerde frequenties waren 1, 2 en 3 Hz. De curve die men door de toppen van de pieken kan trekken (de omhullende), kan men zich voorstellen afkomstig te zijn van een frequentiemeter met zeer korte aanwijstijd.

c) Hetzelfde voor een praktijkgeval. Door de papiersnelheid kleiner te kiezen, verkrijgt men de zo juist genoemde omhullende automatisch in de vorm van de grenslijn tussen het beschreven en het onbeschreven deel van het papier.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Het blok 7 van fig. 6 stelt een elektrisch telwerk voor (uitgerust met koudekatodebuizen), dat alle impulsen (hartslagen) telt en dus gebruikt kan worden indien men de normale meetmethode wil toepassen.

Indien de te onderzoeken persoon zich gedurende zijn werk niet behoeft te verplaatsen en geen al te grote bewegingen behoeft uit te voeren, is een draadloze verbinding natuurlijk overbodig. Men kan dan het uitgangssignaal van de impulsvormer die de 3000-Hz-generator bestuurt, direct toevoeren aan de meet- en registreerapparatuur (fig. 6, blok 3 t/m 7). Men elimineert hiermee de storingen die kunnen ontstaan indien het radiotoestel ook signalen van andere origine opvangt. Het is bij deze werkwijze niet nodig dat de proefpersoon, behalve de oorklem met toevoerdraden, enige schakeling bij zich draagt. Deze kan dan bij de meet- en registreerapparatuur geplaatst worden.

Een verbetering op dit punt is nog mogelijk door, met gebruikmaking van hoogfrequentietransistors, de draaggolffrequentie van de zender te verhogen tot ca. 100 MHz en gebruik te maken van frequentiemodulatie. Ook dan kan men ontvangen met een gewoon radiotoestel, maar met een aanzienlijk kleinere kans op storing door omroepzenders. Bovendien kan men in dit geval de ontvangantenne op de te onderzoeken persoon richten.

In *fig. 9* vindt men ten slotte een registrogram dat een voorbeeld geeft van de wijze waarop de hartfrequentie op allerlei lichaamsbewegingen reageert. De daarop voorkomende ijkmerken zijn verkregen met een „kunsthart". Dit bestaat uit een metronoom, waaraan een plaatje is bevestigd dat bij iedere zwaai de lichtweg tussen een lampje en een fototransistor onderbreekt. Dit kunsthart heeft ook de impulsen geleverd die nodig waren voor het opnemen van de figuren 7 en 8.

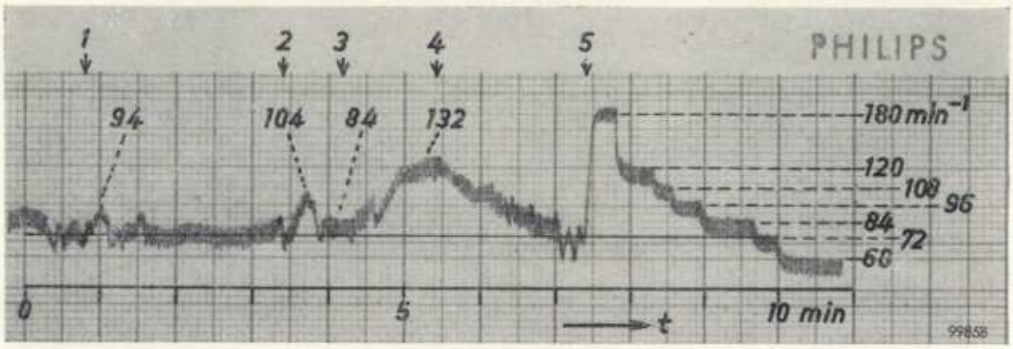


Fig. 9. Registrogram van het verloop van de hartfrequentie met de tijd *t*. Links: registratie van de hartfrequentie terwijl de proefpersoon zat. Bij *1* verschoof deze even zijn stoel en bleef vervolgens weer rustig zitten. Bij *2* stond hij op en bleef vervolgens rustig staan; de hartfrequentie is ca. 25 s na het opstaan weer nagenoeg constant, maar heeft nu een iets hogere waarde dan toen de proefpersoon zat. Tussen *3* en *4* voerde deze twintig diepe kniebuigingen uit en ging vervolgens (bij *4*) zitten; na 3 minuten is de hartfrequentie weer tot de voor zitten normale waarde gedaald. Rechts van *5* ziet men een aantal met een „kunsthart" opgenomen ijkmerken.

Samenvatting. Voor arbeidsfysiologisch onderzoek wil men continu de hartfrequentie kunnen meten van personen die normaal aan het werk zijn en van wie men dus niet de pols kan voelen. In het beschreven apparaat wordt iedere hartslag omgezet in een elektrische impuls, door het licht dat de oorlel doorlaat, op een fototransistor te laten vallen. Iedere impuls doet een transistorzendertje (draaggolffrequentie 10-15 MHz) een toon van ca. 3000 Hz uitzenden. Dit deel van de apparatuur weegt, tezamen met antenne en Ni-Cd-accumulatoren, minder dan 1,4 kg en wordt op de rug gedragen. De uitgezonden signalen worden opgevangen met een gewoon radiotoestel en hetzij geteld, hetzij toegevoerd aan een frequentiemeetapparatuur (gebied 1-3 Hz; *RC*-tijd 5-10 s) die zowel van een meter als van een registreerapparaat is voorzien. Snelle veranderingen van de hartfrequentie kan men natuurgetrouw registreren door gebruik te maken van een speciale schakeling, die impulsen levert waarvan de amplitude een maat is voor de tijd tussen twee hartslagen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

DE AUTOMATISERING VAN EEN SPIRAALWIKKELMACHINE MET BEHULP VAN ACTIEVE TELLERS

door F. EINRAMHOF en P. HAVAS.

621.326.652.3:621.778.3-52

Bij het vervaardigen van samengestelde gloeilichamen voor gloeilampen wordt de wikkelmachine gewoonlijk bestuurd door middel van nokken. Deze methode leent zich slecht voor het snel veranderen van de afmetingen van het produkt. In dit artikel wordt een elektronische stuurschakeling beschreven, uitgevoerd met koudekatodebuizen, waarbij men met schakelaars de lengten der spiraaldelen kan instellen.

Gloeilampen voor bijzondere doeleinden, b.v. voor studioverlichting, filmprojectie, kustverlichting, bevatten veelal een gloeilichaam dat bestaat uit enige spiralen, verbonden door rechte draadstukken, de zg. „tussenleggers" (*fig. 1*).

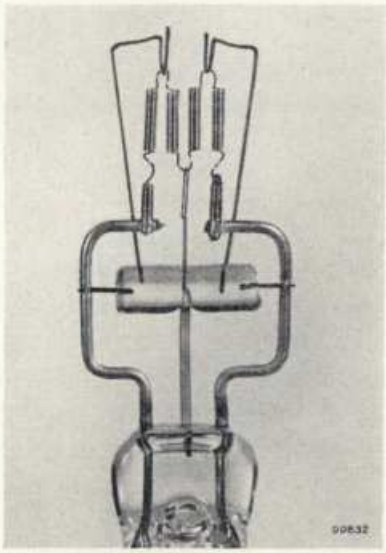


Fig. 1. Gloeilichaam bestaande uit vier evenwijdige spiraaldelen. (Zie Th. J. J. A. Manders, Gloeilampen voor filmprojectie, Philips techn. T. **8**, 72-81, 1946, blz. 74.)

Deze gloeilichamen kunnen op twee manieren worden vervaardigd. Bij de eerste methode wordt een doorlopende spiraal gewikkeld. De tussenleggers worden daarna gemaakt door op de juiste plaatsen een winding uit te trekken. Als de tussenleggers langer moeten zijn dan de lengte van één winding, moet de tweede methode worden gebruikt. Daarbij is het vervaardigen van de tussenleggers gemechaniseerd: de wikkelmachine maakt een spiraal, onderbroken door rechte stukjes draad.

De wikkelmachine moet voor de tweede methode volgens een zeker programma worden bestuurd, wat tot op heden mechanisch gebeurt door middel van nokken. Om over te gaan op de produktie van een ander type gloeilichaam, moeten hierbij enige tandwielen in de aandrijving van de nokkenas worden verwisseld. Voor grote series is dit geen bezwaar, maar bij kleine series is een meer flexibele besturing wenselijk. Nog sterker geldt deze wens bij het ontwikkelen van gloeilichamen voor nieuwe toepassingen of ter verbetering van bestaande types. Een belangrijk probleem is b.v. het verkrijgen van de optimale temperatuurverdeling in het gloeilichaam; voor een stelselmatig onderzoek daaromtrent moet men de lengten van de spiralen en de tussenleggers onafhankelijk van elkaar kunnen variëren. Met gebruikmaking van nokken zou dit een dure en tijdrovende bewerking zijn.

Voor de besturing van zulk een wikkelmachine is nu een elektronisch apparaat ontworpen, dat gebruik maakt van zg. actieve decadetellers, dat zijn tellers die bij het bereiken van een bepaald, vooraf ingesteld, getal een spanningsimpuls afgeven. Het ingestelde programma kan, met behulp van schakelaars, snel en eenvoudig worden veranderd.

Een proefopstelling van een eenvoudige wikkelmachine, bestuurd door deze schakeling, zal hier worden besproken.

Beschrijving van de wikkelmachine

In *fig. 2* is een schets gegeven van de wikkelmachine. Een spoel S met het wolfraamdraad is bevestigd aan een wikkelkop W. Als de elektromagneet E bekrachtigd is, wordt de flens F naar rechts getrokken tegen de koppelschijf K; de wikkelkop wordt nu aangedreven door de motor. Wanneer de bekrachtiging van E wordt verbroken, wordt de schijf door de veer V tegen de remschijf R aangedrukt, zodat de wikkelkop stopt. De draad wordt gewikkeld om een „doorn" D, die door de as van de wikkelkop loopt en die door de motor in langsrichting wordt voortbewogen. (Deze doorn wordt later in zuur opgelost, zodat alleen de spiraal overblijft.)

Het wikkelen van een gloeilichaam dat b.v. bestaat uit drie spiralen en drie tussenleggers, gebeurt in de volgende etappes.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

a) De motor loopt en de elektromagneet is bekrachtigd, dus de doorn beweegt en de wikkelkop draait, het eerste stuk spiraal wordt gewikkeld.

Om het wikkelen te stoppen, moet de stroom door de elektromagneet worden verbroken. Als dit zou gebeuren terwijl de motor op volle snelheid loopt, is de rem niet in staat de kop direct te stoppen. Er treedt dus slip op, waardoor de spiraal te lang wordt. De kop slipt bovendien niet altijd even ver door, zodat het niet mogelijk is, een afwijking te voorkomen door de stroom eerder te verbreken. De snelheid van de wikkelkop moet dus eerst worden verlaagd. De volgende etappe wordt daarom:

b) De motor is uitgeschakeld, terwijl de elektromagneet bekrachtigd blijft. De motor loopt nu uit, het wikkelen gaat nog voort, maar met afnemende snelheid.

Als de snelheid van de wikkelkop voldoende gedaald is, wordt de elektromagneet uitgeschakeld,

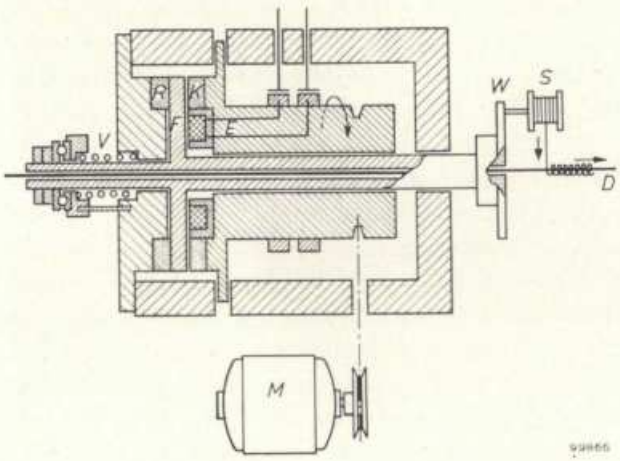


Fig. 2. Schets van de wikkelmachine. *M* motor. *W* wikkelkop. *S* spoel met wolfraamdraad, dat gewikkeld wordt om de doorn *D*. *F* flens, gemonteerd op de as van de wikkelkop. *E* elektromagneet, die, als hij bekrachtigd is, de flens tegen de koppelschijf *K* trekt, zodat de wikkelkop kan worden aangedreven door de motor. *V* veer, die, als de elektromagneet niet bekrachtigd is, de flens tegen de remschijf *R* drukt, zodat de wikkelkop stopt.

zodat de wikkelkop stopt. Tegelijkertijd wordt de motor weer op toeren gebracht voor de derde etappe.

c) De motor loopt, maar de elektromagneet is niet bekrachtigd. De doorn beweegt nu zonder dat er gewikkeld wordt, dus er ontstaat een recht draadstuk, een tussenlegger.

De spiraal ontstaat dus tijdens (a) en (b), de tussenlegger tijdens (c). Voor een tweede en volgende spiraaldeel worden deze etappes telkens herhaald, zodat b.v. een gloeilichaam met drie spiraaldelen in negen etappes wordt vervaardigd. De snelheden van motoras en wikkelkop gedurende vier opvolgende etappes zijn gegeven in *fig. 3*.

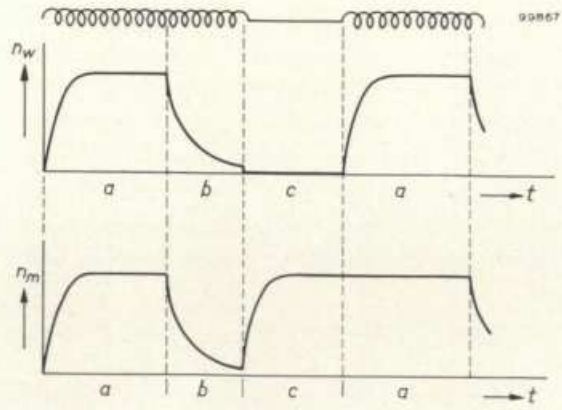


Fig. 3. Toerentallen n_m van de motoras en n_w van de wikkelkop als functie van de tijd: *a* snel wikkelen, *b* vertraagd wikkelen, *c* tussenlegger trekken. De geproduceerde spiraal is symbolisch boven de diagrammen getekend.

Principe van de stuurschakeling

Een volgende etappe moet worden ingeschakeld zodra de spiraal een bepaald aantal windingen heeft of zodra het rechte stuk een bepaalde lengte heeft. De motoras heeft dan een zeker aantal omwentelingen gemaakt. Wil men het gehele proces automatiseren, dan kan men dit doen met een inrichting die de omwentelingen van de motoras telt, en na een zeker aantal een schakelimpuls geeft. De aantallen moeten eenvoudig instelbaar zijn, zodat de lengten van spiralen en rechte draadstukken onafhankelijk van elkaar veranderd kunnen worden.

Voor het tellen van de omwentelingen van de motoras is op deze as een schijf *P* met tien gaten aangebracht (*fig. 4*). Aan de ene kant hiervan staat een lampje *L*, aan de andere kant een fototransistor *Tr*, die een met transistors uitgevoerde impulsvormer *I* bestuurt. De tien impulsen die de impulsvormer per omwenteling afgeeft (hoogte 80 volt, breedte 25 µsec) worden toegevoerd aan een decimale teller *Te*, bestaande uit vier decades uitgevoerd met gasontladingsbuizen met koude katode; maximaal kunnen dus 9999 impulsen worden geteld, of 1000 windingen van de spiraal, tot op $\frac{1}{10}$ winding nauwkeurig.

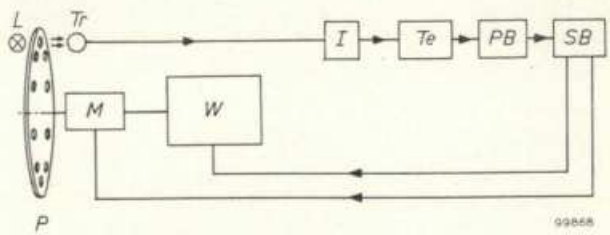


Fig. 4. Blokschema van de wikkelmachine met elektronische besturing: *W* wikkelmachine. *M* motor. *P* geperforeerde schijf op de motoras. *L* lichtbron. *Tr* fototransistor. *I* impulsvormer. *Te* teller. *PB* programmablok. *SB* schakelblok.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

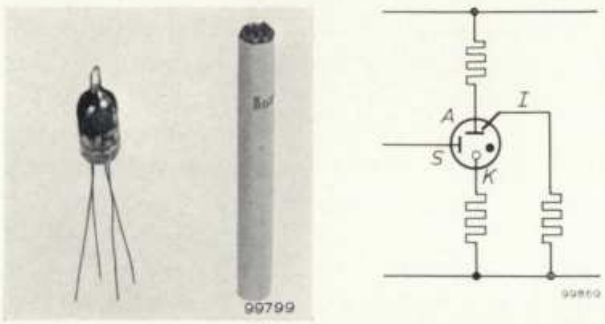
www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De teller is verbonden met een „programmablok" *PB*, eveneens uitgevoerd met koudekatodebuizen. Als het vereiste aantal impulsen geteld is, geeft het programmablok een signaal aan een „schakelblok" *SB*, waarna dit de motor en/of de elektromagneet bekrachtigt voor de volgende etappe. Tegelijk wordt de teller weer op nul gezet, zodat de impulsen van de volgende etappe kunnen worden geteld.

In tegenstelling met een vroeger beschreven teller [1]), kan de hier gebruikte, wanneer een tevoren ingesteld getal is bereikt, een schakelbevel geven; om deze reden spreekt men van een „actieve teller".

De teller

De gebruikte gasontladingsbuizen met koude katode zijn van het type Z 70 U (*fig. 5a* en *b*). Deze buis bevat behalve katode en anode twee hulpelektrodes, nl. een startelektrode en een ioniseringselektrode, die is aangesloten als tweede katode. Deze



a *b*

Fig. 5. *a*) Gasontladingsbuis met koude katode, type Z 70 U. *b*) Schematische voorstelling van de buis: *A* anode, *K* katode. *S* startelektrode. *I* ioniseringselektrode. Tussen de ioniseringselektrode en de anode is voortdurend een kleine ontlading aanwezig, waardoor de hoofdontlading sneller tot stand kan komen.

is zeer dicht bij de anode geplaatst, zodat hier met een kleine stroom (3 μA) een ontlading kan plaatsvinden. Daartoe is deze ioniseringselektrode door een grote weerstand met aarde verbonden. Door deze hulpontlading zijn er altijd ionen in de buis, zodat de hoofdontlading sneller tot stand komt. De ontsteekspanning tussen starter en katode is 145 volt. De brandspanning tussen katode en anode is 120 volt.

Een teldecade bestaat uit 10 buizen, die geschakeld zijn als in *fig. 6*. De te tellen impulsen van +80 V worden toegevoerd aan de ingang *I*. We gaan uit van een situatie waarin alleen buis *0* brandt. De katodepotentiaal van deze buis is dan 100 V en ook de starter van buis *1* heeft deze potentiaal. Deze buis ontsteekt hierdoor nog niet. Als nu de eerstvolgende telimpuls op de ingang van de decade komt, wordt op de starter van buis *1* de ontsteekspanning overschreden en deze buis ontsteekt. De impuls komt ook op de starters van de andere buizen, maar deze kunnen niet ontsteken doordat de starters geen voorspanning hebben.

Na het ontsteken van buis *1* dooft buis *0*. Aanvankelijk nl. blijft de katode van buis *1* door de aanwezigheid van C_{k1} op aardpotentiaal, zodat een sterke stroom door buis *1* gaat lopen. Deze stroom geeft kortstondig een hoge spanning over de gemeenschappelijke anodeweerstand R_a, zodat de anodespanning van alle buizen daalt. De katode van buis *0* echter wordt door C_{k0} nog op 100 V gehouden, zodat de anode-katodespanning van deze buis onder de brandspanning daalt. Terwijl buis *0* dooft, blijft buis *1* branden, want de katodepotentiaal van deze buis is nog laag, zodat hier de anode-katodespanning niet onder de brandspanning daalt. Naarmate de spanning over C_{k1} tot 100 volt opklimt, daalt de stroom door buis *1*.

Doordat nu buis *1* brandt, staat op het rooster van buis *2* een voorspanning van 100 volt, zodat bij de volgende impuls deze buis ontsteekt en buis *1* dooft. Op deze wijze ontsteken achtereenvolgens de andere buizen. Het rangnummer van de buis die op een bepaald moment brandt, geeft het aantal ontvangen impulsen aan.

De maximale telsnelheid wordt door twee factoren bepaald. Als een buis door een telimpuls is ontstoken, mag de volgende telimpuls niet komen voordat de katodespanning van deze buis (en dus de voorspanning van de volgende) op 100 volt is gekomen. De *RC*-tijd van de katodeketen beperkt dus de telsnelheid. Bovendien wordt deze nog beperkt door de tijd die nodig is voor het opbouwen van de ontlading in de buis. De maximale telsnelheid is bij de hier gebruikte uitvoering 2000 impulsen/sec.

Als buis *9* brandt, moet de volgende impuls twee gebeurtenissen inleiden. Ten eerste moet buis *0* van de beschouwde decade ontsteken. Hiertoe ontvangt buis *0* voorspanning van buis *9*. De tien telbuizen staan dus in een „ring" geschakeld. Ten tweede moet er een impuls worden afgegeven aan de volgende decade. De decade bevat daartoe een buis

[1]) Zie in het artikel: A. J. M. van Overbeek, J. L. H. Jonker en K. Rodenhuis, Een decimale telbuis voor grote telsnelheden, Philips techn. T. **14**, 349-362, 1952.
De gebruikte actieve teldecades en de hieronder beschreven schakelingen van de programmabuizen zijn ontwikkeld door L. Wasser en E. Strauman van de ontwikkelafdeling van Philips AG Zürich.
Een soortgelijke telschakeling werd reeds enkele jaren geleden voor een geheel andere toepassing beschreven: J. Domburg en W. Six, Een gasontladingsbuis met koude katode als schakelelement in de automatische telefonie, Philips techn. T. **15**, 285-300, 1953.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

extra, de „doorgeef"buis D (fig. 6), die in een zelfdovende schakeling staat. Hij heeft voorspanning als buis 9 brandt, en ontsteekt dus bij de volgende telimpuls. Bij de doorgeefbuis staat echter in serie

Het programmablok

In het programmablok zijn ook koudekatodebuizen Z 70 U gebruikt, één buis per decade voor elke etappe. De schakeling van een dergelijke pro-

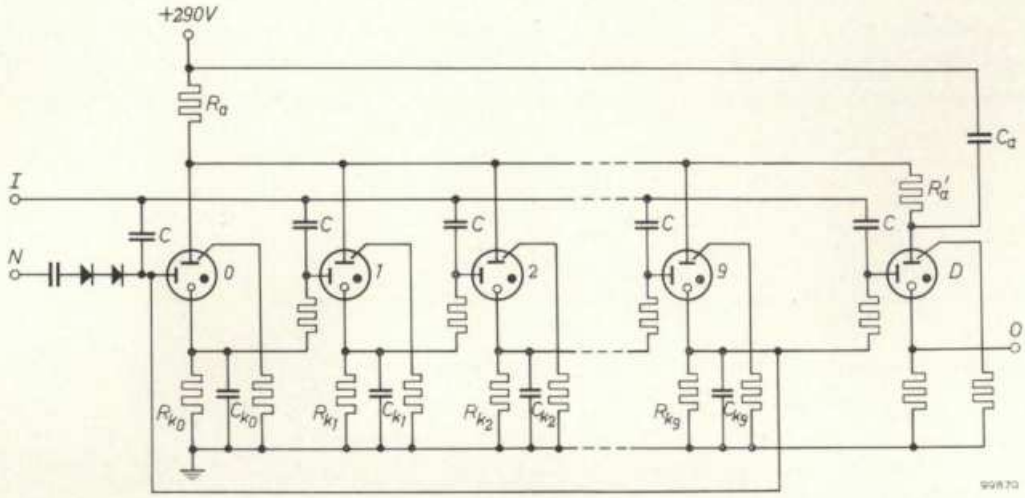


Fig. 6. Decade van een decimale telschakeling met koudekatodebuizen (Z 70 U). *0-9* telbuizen. *D* doorgeefbuis. *I* ingang. *C* ingangscondensatoren. R_a gemeenschappelijke anodeweerstand. R_a' extra-anodeweerstand van buis *D*. C_a condensator die maakt dat *D* bij ontsteken een korte stroomstoot kan doorlaten. *O* uitgang voor de impuls naar de volgende decade. *N* ingang voor de impuls waarmee de teller op nul wordt gezet.

met de gemeenschappelijke anodeweerstand een tweede weerstand R_a', die zo groot is dat de buis niet kan branden. Parallel met de anodeweerstanden staat een condensator C_a, zodat de buis wel even kan ontsteken, maar weer dooft, zodra de spanning over deze condensator is opgebouwd. Zijn katodespanning komt dus even op 100 volt en wordt dan weer nul. Deze impuls wordt bij *O* uitgevoerd naar de ingang van de volgende decade.

Op deze wijze zijn hier vier decades in serie geschakeld. De stand van de teller is zichtbaar, doordat elke ontlading een venster verlicht dat voorzien is van een cijfer.

Om de teller op nul te zetten, wordt aan buis *0* van alle decades een impuls van +300 volt toegevoerd (bij *N*). Deze buizen ontsteken dan, óók als ze geen voorspanning hebben; de andere buizen doven, doordat de anodespanning even daalt. Het nulstellen gebeurt op commando van het programmablok, dat hiervoor een spanningsimpuls van 100 volt afgeeft. Deze spanning wordt toegevoerd aan de „nulsteller": een koudekatodebuis die altijd een voorspanning heeft, afkomstig van een vaste spanningsdeler. Hij staat in zelfblussende schakeling (zoals de doorgeefbuis van een teldecade) en laat dus een impulsvormige stroom door. Deze wordt omhooggetransformeerd tot de vereiste spanningsimpuls van 300 volt.

grammabuis is gegeven in *fig. 7*. De buis krijgt voorspanning van een andere programmabuis. De starter van de buis is via een ingangscondensator *C* en een tienstandenschakelaar verbonden met de katode van één van de telbuizen van een teldecade.

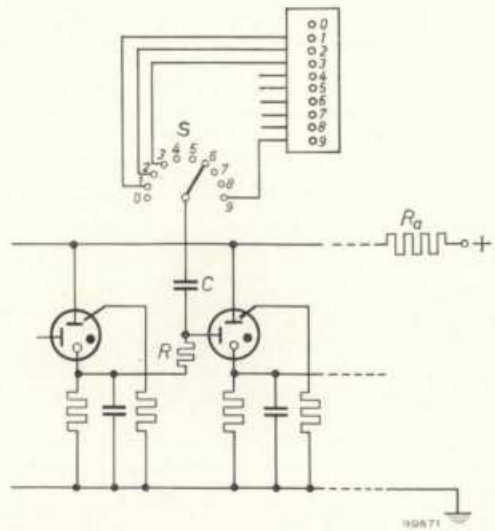


Fig. 7. Koudekatodebuis als programmabuis. De tienstandenschakelaar *S* verbindt de starter van de buis met de katode van één van de telbuizen van de decade. De buis kan voorspanning krijgen van de katode van een andere programmabuis en ontsteekt dan als de teller het desbetreffende getal aanwijst. De programmabuizen hebben een gemeenschappelijke anodeweerstand R_a.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Als de decade op het met de schakelaar gekozen cijfer stapt, krijgt C een spanning van +100 V ten opzichte van aarde toegevoerd (behalve bij nul, zie hieronder). De laadstroom van deze condensator veroorzaakt over de weerstand R een spanningsimpuls die de buis doet ontsteken, mits de voorspanning reeds aanwezig is.

Het samenspel van de teller en de programmabuizen zal worden besproken met behulp van *fig. 8*, waarin een blokschema is gegeven van de gehele schakeling. De programmabuizen P_1-P_{36} staan in een ring geschakeld, zoals de buizen van een teldecade. De buizen P_1-P_4 behoren bij het getal dat de gewenste lengte van de eerste etappe aangeeft; veronderstellen we dat hiervoor het getal 6527 ingesteld is. Dan is de starter van P_1 verbonden met de katode van buis *6* van de duizendtallendecade, P_2 met buis *5* van de honderdtallendecade, P_3 met buis *2* van de tientallendecade en P_4 met buis *7* van de eenhedendecade. Bij het begin van het gehele wikkelproces wordt de teller op nul gezet en P_1 krijgt voorspanning toegevoerd. De te tellen impulsen komen op de ingang doordat tegelijk de motor is gestart. Als de duizendtallendecade op 6 stapt, ontsteekt P_1. Deze geeft voorspanning aan P_2. Nu kan dus de eerstvolgende keer dat de honderdtallendecade op 5 stapt, P_2 ontsteken. Dan zijn 6500 impulsen geteld. P_1 dooft weer en P_3 krijgt voorspanning. Na 6520 impulsen zal dus P_3 ontsteken en op dezelfde wijze na 6527 impulsen P_4.

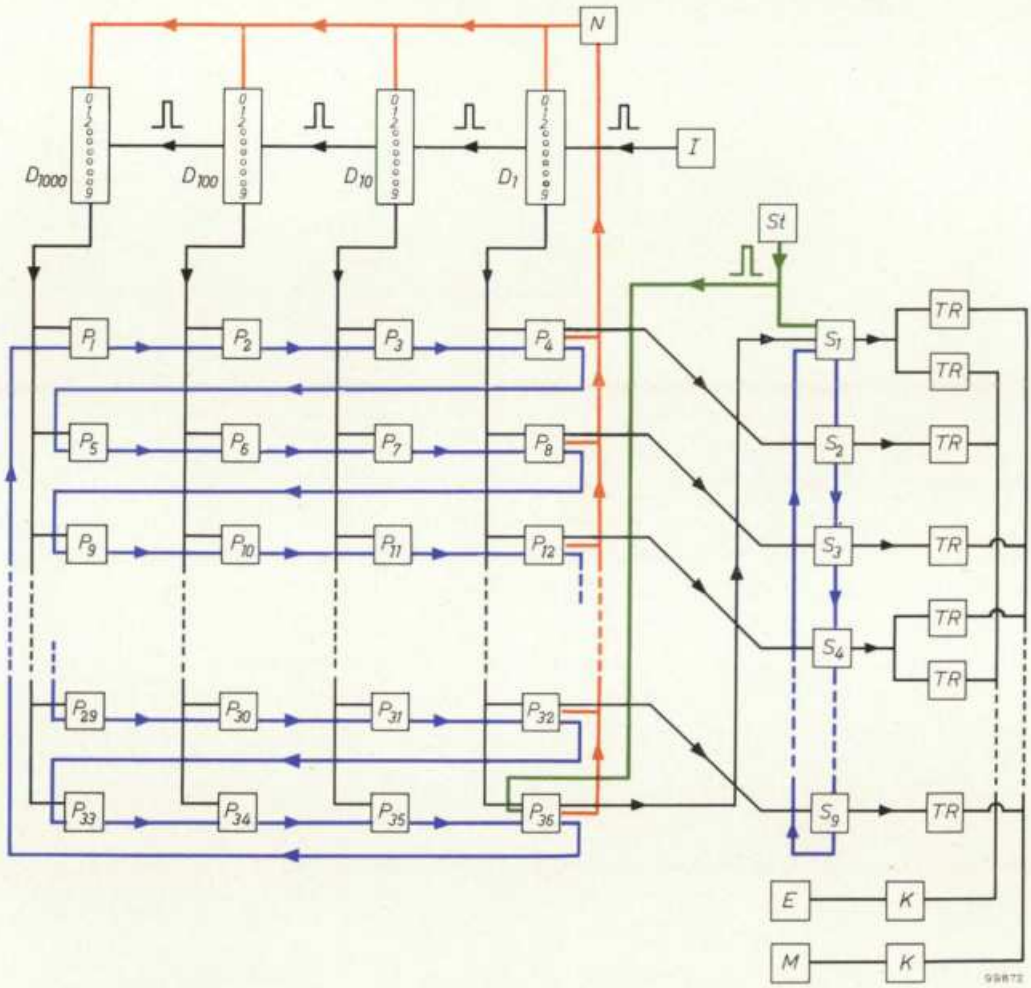


Fig. 8. Blokschema van de stuurschakeling. D_1, D_{10}, D_{100}, D_{1000} decades van de decimale teller. I impulsvormer. N nulsteller. St startschakeling. P_1-P_{36} programmabuizen. S_1-S_9 schakelbuizen. TR trekkerschakeling volgens Schmitt. K vermogenstransistor. M motorbekrachtiging. E elektromagneet van de koppeling. Zwarte verbindingen voor de telimpulsen, ontsteekspanningen en schakelspanningen, blauwe verbindingen voor de voorspanningen, rode verbindingen voor de nulstelspanning, groene verbindingen voor de startimpuls.

De katode van P_4 heeft dan een spanning van 100 volt. Hiermee wordt als volgt de tweede etappe gestart.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

1) De spanning wordt doorgegeven naar het schakelblok, dat de bekrachtiging van de motor en de magneet wijzigt zoals vereist is voor de tweede etappe.
2) De spanning wordt toegevoerd aan de nulsteller. De teldecades worden dus op nul gezet, zodat zonder onderbreking wordt begonnen met het tellen van het tweede aantal impulsen.
3) P_5 krijgt voorspanning.

Tijdens het afwerken van de tweede etappe ontsteken achtereenvolgens de buizen P_5-P_8, waarna de derde etappe wordt gestart. Zo wordt het gehele programma afgewerkt. De laatste buis van de negende etappe geeft weer voorspanning aan P_1, zodat zonder onderbreking met de produktie van het volgende gloeilichaam wordt begonnen.

De tienstandenschakelaars hebben in stand *0* een andere taak dan hierboven is beschreven. Om dit te verklaren, stellen we dat voor de eerste etappe 6501 impulsen geteld moeten worden. P_1 ontsteekt dan normaal bij 6000, P_2 bij 6500. Nu zou direct ook P_3 moeten ontsteken en voorspanning geven aan P_4, want deze moet bij de eerstvolgende telimpuls ontsteken. Als de starter van P_3 (met de bijbehorende schakelaar in stand *0*) verbonden zou zijn met de katode van buis *0* van de tientallendecade (in analogie met de andere standen van de schakelaar), zou P_3 echter in het geheel niet ontsteken. In de teller stapt na 6499 impulsen nl. eerst de eenhedendecade en dan de tientallendecade op nul; daarna geeft deze een impuls aan de honderdtallendecade, zodat deze op 5 stapt. Hierna ontsteekt P_2 en pas dan krijgt P_3 voorspanning. Hij kan nu echter niet meer ontsteken want buis *0* van de tientallendecade brandt al en de ontsteekimpuls is dus al voorbij. P_3 moet dus in dit geval niet in de keten worden opgenomen; P_4 moet direct voorspanning krijgen van P_2. Als een tienstandenschakelaar in stand *0* staat, geeft hij dus de voorspanning die van de vorige programmabuis komt, direct door aan de volgende.

Het schakelblok

Naast de programmabuizen zien we in fig. 8 de schakelbuizen S_1-S_9, bij elke etappe hoort er één. Deze 9 buizen staan weer op de bekende manier in een ring geschakeld. De katode van elke buis is verbonden met één of twee trekkerschakelingen volgens Schmitt, die, wanneer de buis ontsteekt, omslaan en dan via vermogenstransistors de stroomkringen van motor en/of magneet sluiten.

Voor het starten van het proces is een impuls van 300 V nodig. Deze wordt verkregen over een weerstand, wanneer men, door indrukken van een druknop, een condensator over deze weerstand ontlaadt. Door de impuls worden S_1 en P_{36} ontstoken. De trekkerschakelingen achter S_1 slaan dan om, motor en magneet worden daardoor bekrachtigd voor de eerste etappe (snel wikkelen). Met de katodespanning van P_{36} worden drie handelingen verricht: 1) De nulsteller N wordt geactiveerd. 2) P_1 krijgt voorspanning. Het eerste getal wordt nu dus afgeteld, zoals beschreven bij het programmablok. 3) De spanning wordt toegevoerd aan de starter van S_1 (dit is aan het eind van het programma nodig). Doordat S_1 nu brandt, heeft S_2 voorspanning. De katode van P_4 is verbonden met de starter van S_2. Als het eerste getal bereikt is, ontsteekt P_4 en direct daarna dus ook S_2. S_1 dooft hierdoor, en de motor en de magneet worden uitgeschakeld. De trekker achter S_2 slaat echter om, en hierdoor wordt de magneet onmiddellijk weer bekrachtigd. De korte onderbreking van de stroom door de magneet heeft geen invloed op de werking. De motor blijft uitgeschakeld, zodat nu dus vertraagd wordt gewikkeld. P_4 heeft inmiddels ook de nulsteller geactiveerd en P_5 voorbereid, zodat nu het tweede getal afgeteld wordt. Als dit voltooid is, ontsteekt P_8 en daardoor S_3 (voorbereid door S_2), waarop de derde etappe begint (alleen motor ingeschakeld, recht stuk trekken). Tijdens de laatste etappe heeft S_1 voorspanning en kan dus door P_{36} ontstoken worden, zodat het programma zonder onderbreking wordt herhaald, d.w.z. een tweede gloeilichaam wordt geproduceerd, enz. Tijdens elke etappe blijft de desbetreffende schakelbuis branden, zodat we dus altijd kunnen zien welke etappe in werking is.

Met de 36 tienstandenschakelaars kunnen we de 9 getallen onafhankelijk van elkaar veranderen, het systeem is dus zeer flexibel.

De uitvoering van de schakeling

De schakeling is grotendeels gemonteerd in doosjes van $40 \times 104 \times 117$ mm. Bij alle onderdelen is gedrukte bedrading toegepast, en de verbindingen tussen de doosjes worden tot stand gebracht door contactstroken die een onderdeel van de gedrukte bedrading vormen. De contactstroken passen in speciale contrastekers, die gemonteerd zijn op een paneel. Elke decade is in een doosje gemonteerd samen met twee programmabuizen en de bijbehorende schakelaars (*fig. 9*). De stand van de teller is zichtbaar door de venstertjes aan de voorzijde, waar ook de schakelaars bediend kunnen worden en hun stand afleesbaar is. De resterende programmabuizen zijn met twee of vier stuks bij elkaar in doosjes gemonteerd met hun schakelaars, en kunnen

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

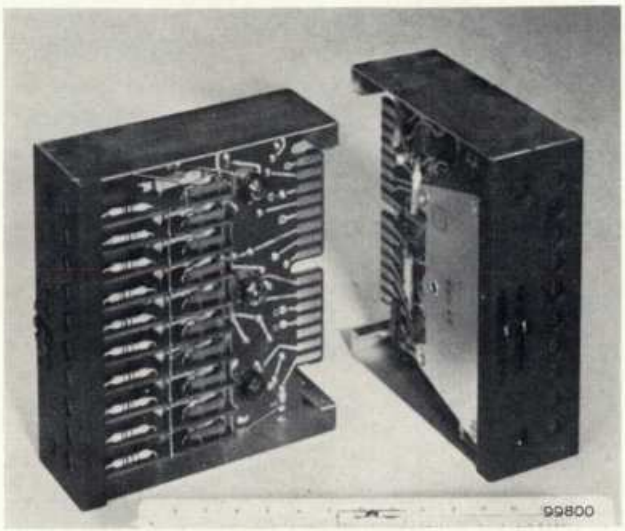


Fig. 9. Een decade van de telschakeling is met twee programmabuizen en hun tienstandenschakelaars in het afgebeelde doosje ondergebracht. Heeft men meer dan twee te programmeren etappes (in het beschreven geval zijn het er negen), dan voegt men voor elke decade doosjes met verdere programmabuizen toe. Op het front van het rechterdoosje zijn de genummerde vensters zichtbaar waarachter de telbuizen zijn gemonteerd. Deze ziet men in het linkerdoosje; ze zijn zwart gelakt om ontijdig ontsteken door opvallend licht te voorkomen. Verder zijn de twee schakelaars zichtbaar, met de cijfers die hun stand aangeven.

onafhankelijk van elkaar met een decade worden verbonden. De schakelbuizen zijn in een apart doosje ondergebracht. De hulpschakelingen zijn ook uitgevoerd met gedrukte bedrading en kunnen op dezelfde wijze in de schakeling worden opgenomen.

Het hier beschreven apparaat biedt nog meer mogelijkheden dan alleen het besturen van een wikkelmachine. Het kan algemeen gebruikt worden als na een bepaald aantal gebeurtenissen een schakelhandeling verricht moet worden, mits deze gebeurtenissen vertaald kunnen worden in licht- of spanningsimpulsen. Als voorbeelden noemen we het besturen van gereedschapswerktuigen door het tellen van omwentelingen van voedingsassen, en het tellen en verdelen van voorwerpen op een lopende band.

Er kan ook na bepaalde tijdsintervallen geschakeld worden. Aan de schakeling voert men dan toe de impulsen van een impulsgenerator met bekende, constante frequentie. Dit principe hebben we toegepast voor het verspiegelen van ballons voor gloeilampen. Hierbij moet in de vacuümgepompte ballon een stukje aluminium verdampt worden, waarna de aluminiumdamp neerslaat op de ballon. De tijd die nodig is voor het pompen (eerst voorvacuüm, daarna hoogvacuüm), voor het verhitten van het aluminium en voor het afkoelen, waarbij het aluminium neerslaat, hangt af van het type ballon dat behandeld wordt. Met de beschreven schakeling kunnen deze tijden snel worden ingesteld. Voor kleine series is ook hier deze methode te verkiezen boven mechanische besturing.

Samenvatting. Voor sommige speciale gloeilampen gebruikt men gloeilichamen die samengesteld zijn uit enige spiralen, verbonden door niet-gespiraliseerde draadstukken. Zulke gloeilichamen kunnen op een wikkelmachine worden gemaakt door gedurende bepaalde periodes de wikkelkop te ontkoppelen van de aandrijfmotor. Motor en koppeling moeten hiertoe volgens een bepaald programma worden bekrachtigd. Tot op heden gebeurde dit door besturing met nokken. Thans is voor hetzelfde doel een elektronische besturing ontworpen. Deze heeft het voordeel dat men voor het vervaardigen van kleine series, b.v. bij de ontwikkeling van nieuwe typen, de afmetingen van het geproduceerde gloeilichaam sneller kan veranderen. De elektronische besturing werkt met spanningsimpulsen, die worden verkregen door periodieke onderbreking van een lichtstraal met behulp van een, op de motoras aangebrachte, geperforeerde schijf. De impulsen worden toegevoerd aan een decimale telschakeling, uitgevoerd met gasgevulde schakelbuizen met koude katode, type Z 70 U. Bij het bereiken van een bepaald getal, corresponderend met een bepaalde spiraallengte (aantal omwentelingen van de motor), en instelbaar met voor elke decade een tienstandenschakelaar, bestuurt deze teller een schakelblok uitgevoerd met transistors, dat de stromen door de motor en de koppeling in- of uitschakelt. Zo worden achtereenvolgens de verschillende etappes van het geprogrammeerde wikkelproces afgewerkt. Met deze stuurinrichting kunnen in principe ook andere fabricageprocessen worden bestuurd, waarbij de instelbare getallen kunnen beantwoorden b.v. aan tijdsintervallen. Als voorbeeld wordt nog genoemd het verspiegelen van ballons voor gloeilampen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

OVERZICHT VAN RECENTE WETENSCHAPPELIJKE PUBLIKATIES DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

Van deze publikaties, voor zover niet met een sterretje * gemerkt, verstrekt de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven, op aanvrage overdrukken.

2648: H. G. van Bueren: Plastic creep of germanium single crystals (Physica **24**, 831-837, 1958, no. 10).

De auteur heeft kruipkrommen opgenomen van op trek belaste monokristalstaafjes van germanium bij verschillende kristaloriëntaties en bij verschillende temperaturen en spanningen. Hij tracht de waargenomen vorm dezer krommen theoretisch te verklaren en onderscheidt daarbij drie delen aan een kruipkromme. Het eerste deel hangt samen met het vrijmaken van dislocatiebronnen van vreemde atomen, het tweede deel komt overeen met de stationaire kruiptoestand, waarbij voortdurend nieuwe dislocaties worden gevormd en oude verdwijnen, en waarbij de beweeglijkheid van de dislocatie een grote rol speelt. Deze beweeglijkheid wordt beperkt doordat langs de dislocaties verbroken valentiebindingen optreden. Het derde gedeelte van de kruipkromme is het gedeelte waarin versteviging optreedt. Dit gedeelte wordt bereikt als er zoveel dislocaties zijn ontstaan dat zij elkaars beweging gaan belemmeren.

2649: W. J. Oosterkamp: Meting en beperking van röntgenbestraling, ontvangen door onderzoekers bij doorlichting en het maken van foto's (Mens en Onderneming **12**, 387-390, 1958, no. 6).

Overzicht van de bronnen van stralingsgevaar voor personen die betrokken zijn bij medisch röntgenonderzoek en van de maatregelen die men ter beperking en controle kan nemen.

2650: H. A. Klasens: The intensity dependence of photoconduction and luminescence of photoconductors in the stationary state (Phys. Chem. Solids **7**, 175-200, 1958, no. 2/3).

Het fotogeleidingsvermogen en de fotoluminescentie van fosforen hangen af van de intensiteit der exciterende straling. Na een overzicht van de experimentele gegevens op dit gebied volgt een opsomming van modellen die zijn voorgesteld om de waargenomen verschijnselen te verklaren. Dikwijls zijn deze modellen gecompliceerder dan nodig is. De auteur analyseert daarom grondig twee eenvoudige modellen, nl. een model met één soort gelokaliseerde energieniveaus tussen de valentie- en de geleidingsband en een model met twee soorten van zulke gelokaliseerde niveaus. Het blijkt dat het eerstgenoemde model niet voldoet, maar dat met het tweede model vele waargenomen eigenschappen kwantitatief kunnen worden verklaard, b.v. een sterker dan lineair toenemen van het fotogeleidingsvermogen en van de fotoluminescentie met de excitatie („superlineariteit"), het optreden van een vrij abrupte verandering van de machtsexponent in het exponentiële verband dat gewoonlijk bestaat tussen geleidingsvermogen en excitatie, het activeren en het onwerkzaam maken van fosforen, het optreden van verzadiging enz. Twee gevallen waarin superlineariteit optreedt, worden uitvoerig behandeld, nl. van de fluorescentie van (ZnCd)S-Ag, Ni en van de fotogeleiding van CdSe.

2651: H. C. Hamaker: De recente ontwikkeling in proefopzetten met kwantitatieve factoren (Statistica neerl. **12**, 201-212, 1958, no. 4).

Vervolg van **2632.** Het bevat een korte behandeling van een aantal methodes om systematisch proeven te verrichten ter opsporing van optimale condities voor industriële processen. O.a. wordt besproken hoe men de proeven kan verrichten aan een installatie terwijl deze deel blijft nemen aan de lopende produktie. Verder behandelt de auteur een methode om proeven op te zetten als aan de variatie van de factoren een beperking is opgelegd, zoals bij mengsels, waar de som der samenstellende bestanddelen steeds 100% moet bedragen. Tevens komt een methode ter sprake die bruikbaar is als het aantal te variëren factoren zeer groot is (10 tot 100). Vervolgens worden enige opmerkingen gemaakt over het gebruik van elektronische rekenmachines in gevallen waarbij men ter beschrijving van het proces niet-lineaire functies nodig heeft. Ten slotte bespreekt de auteur een apparaat waarmee het nemen van proeven wordt nagebootst, en dat dient om de doeltreffendheid na te gaan van de keuze van een reeks achtereenvolgende proeven.

2652: G. Meijer: Infrared fluorescence of copper-activated zinc sulphide phosphors (Phys. Chem. Solids **7**, 153-158, 1958, no. 2/3).

Onderzoek naar het gedrag van koper als activatorelement in zinksulfidefosforen waarin aluminium of gallium als coactivatorelement dienst doet. De onderlinge ligging van de energieniveaus die door het koper worden geïntroduceerd, werd bestudeerd door de fluorescentiespectra van de fosforen en de

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

invloed op deze spectra van bijbestraling met straling van verschillende golflengten te onderzoeken. Werden de fosforen geëxciteerd met ultraviolet (golflengte 0,3630 micron), dan leverde bijbestraling met rood of infrarood van bepaalde golflengten een verzwakking van de groene fluorescentie, terwijl de bijbestraling tevens nieuwe fluorescentiebanden deed optreden, nl. bij 1,57 en 1,72 micron. Deze effecten waren maximaal als de bijbestraling een golflengte had van 1,4 micron of tussen 0,5 en 0,8 micron. De beide maxima vertoonden een verschillende afhankelijkheid van de temperatuur, wat bij het trekken van de conclusies omtrent de ligging der bedoelde energieniveaus mede in acht werd genomen.

2653: H. C. Hamaker: Some basic principles of sampling inspection by attributes (Appl. Statistics **7**, 149-159, 1958, no. 3).

Kritische beschouwingen over het keuren op fouten door middel van steekproeven. De volgende punten komen ter sprake. 1) Aan de keuring moet men niet alleen de eis stellen dat slechte partijen van goede worden onderscheiden, maar tevens dat de keuring een prikkel levert voor de producent om de gewenste kwaliteit te leveren. 2) Het steekproefschema wordt opgesteld op grond van bepaalde onderstellingen omtrent de verdeling van foutieve exemplaren over de partijen. De doeltreffendheid van het schema kan echter aanzienlijk beneden de verwachting blijven indien de onderstellingen niet juist zijn. 3) Van veel belang zijn de financiële gevolgen van goed- en afkeuring (b.v. kan afkeuring van een partij grondstoffen de produktie tot stilstand brengen). De mogelijkheid om in de praktijk ook met dit aspect rekening te houden, lijkt echter gering. Het artikel besluit met een uitgewerkt voorbeeld.

2654: M. J. Sparnaay: Corrections of the theory of the flat diffuse double layer (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **77**, 872-888, 1958, no. 9/10).

Bij de berekening van de potentiaalverdeling in het diffuse gedeelte van de elektrische dubbellaag die zich vormt bij een elektrode die in een elektrolyt is gedompeld, gaat men uit van de differentiaalvergelijking van Poisson-Boltzmann. De auteur heeft deze vergelijking uitgebreid om in rekening te brengen dat: 1) de ionen niet oneindig klein zijn, en 2) de diëlektrische constante afhangt van de ionenconcentratie en van de grootte van het elektrische veld. Wat de ionenconcentratie betreft, blijken twee effecten elkaar tegen te werken: a) een thermodynamisch effect, onderzocht door Prigogine, Mazur en Defay, dat in de richting van een vermindering van de ionenconcentratie werkt, en b) een versterkte coulombaantrekking, die naar een vergroting van de ionenconcentratie streeft. Effect (b) is sterker dan effect (a).

De theorie is uitgewerkt voor een vlakke elektrode in een elektrolyt waarin de positieve en de negatieve ionen, afgezien van het teken, dezelfde lading hebben. De gecorrigeerde differentiaalvergelijking kan voor dit geval met elementaire methodes geïntegreerd worden. De afwijking die het gecorrigeerde potentiaalverloop vertoont ten opzichte van het ongecorrigeerde, blijkt verwaarloosbaar te zijn voor concentraties van het elektrolyt beneden 10^{-3} n. Bij 10^{-2} n bedraagt de correctie 10 tot 20%. Bij concentraties boven 10^{-1} n verliezen de gecorrigeerde formules hun geldigheid.

2655: H. C. Hamaker: Infusing statistics into industry (Bulletin de l'Institut international de Statistique **35**, 433-443, 1957).

In grote industriële bedrijven doen zich zoveel problemen voor waarbij statistische methodes met succes kunnen worden toegepast dat het ondoenlijk is bij alle met een statisticus overleg te plegen. Daarom is het één der belangrijkste taken van de statiscus, anderen van het nut van deze methodes te doordringen en hun het gebruik ervan te leren. Leerboeken over statistiek zijn daartoe gewoonlijk minder geschikt, daar deze doorgaans eerst aan het einde toekomen aan een hoofdstuk over het opzetten van experimenten gegrond op statistische principes, terwijl dit voor ons doel uitgangspunt moet zijn. Het propageren en leren van de statistische methodes moet bovendien gebeuren in een taal waarmee de technicus vertrouwd is en waarin dus het gebruik van statistisch jargon tot een minimum is beperkt. Hoe dit in de praktijk mogelijk is, wordt toegelicht aan de hand van een voorbeeld dat betrekking heeft op het gieten van grote aantallen magneten.

2656: / **2657:** H. de Lange Dzn.: Research into the dynamic nature of the human fovea-cortex systems with intermittent and modulated light. I) Attenuation characteristics with white and colored light; II) Phase shift in brightness and delay in color perception (J. Opt. Soc. Amer. **48**, 777-784 en 784-789, 1958, no. 11).

De prikkels die het netvlies ontvangt van het in het oog vallende licht, leiden in de hersenen tot een zintuiglijke gewaarwording. De auteur heeft de verbinding tussen netvlies en hersenen onderzocht met methodes die ontleend zijn aan de in de elektrotechniek gebruikelijke methodes om koppelnet-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

werken te onderzoeken. Dit onderzoek heeft tot frappante resultaten gevoerd. Deze twee artikelen bevatten een korte beschrijving van de methode en de resultaten. Uitvoeriger zijn deze besproken in de dissertatie van de auteur (Delft 1957; zie no. **2483**).

2658: R. Dijkstra en mej. M. F. Lammers: On the determination of free phenol in phenol-formaldehyde resins (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **77**, 933-934, 1958, no. 9/10).

Korte mededeling over een methode om de tijd die nodig is voor het bepalen van het gehalte aan vrij fenol in fenolformaldehydeharsen aanzienlijk te verkorten. De methode komt neer op het toevoegen van glycol aan het hars gedurende de destillatie met stoom.

2659: G. Meijer: Influence of light on the elongation of gherkin seedlings (Acta bot. neerl. **7**, 614-620, 1958, no. 4).

Rood licht en blauw licht remmen allebei de lengtegroei van kiemplanten van augurken. Bij een combinatie van bestralingen met blauw en rood licht, hetzij na elkaar (eerst blauw, dan rood), dan wel gelijktijdig (wit licht) is de remming nog veel sterker. De remming kan worden teniet gedaan door een aansluitende bestraling met blauw licht. De mogelijke verklaring van deze verschijnselen wordt besproken.

2660: G. Meijer: The influence of light and of growth regulators on the elongation of gherkin seedlings (Acta bot. neerl. **7**, 621-626, 1958, no. 4).

Vervolg van **2659**. In wit licht opgekweekte kiemplanten van augurken vertonen, bij een aansluitende verdere ontwikkeling in blauw licht, een veel sterkere lengtegroei dan in rood licht. Behandelt men echter de zich in rood licht ontwikkelende planten met groeistoffen, dan vertonen zij eveneens een sterke lengtegroei. Zowel de door blauw licht als de door groeistoffen veroorzaakte toeneming van de lengtegroei kan gereduceerd worden door het toedienen van antigroeistoffen. Er is dus een opvallende overeenkomst tussen de uitwerking van blauw licht en die van groeistoffen.

2661: J. Kaashoek: Gradationsentzerrung im Farbfernsehen (Nachr. techn. Z. **11**, 515-518, 1958, no. 10).

De bij zwart-wittelevisie gebruikelijke methode ter verkrijging van gammacorrectie kan bij kleurentelevisie worden toegepast om een lineaire overbrenging te bewerkstelligen. Indien men met deze methode de gradatie corrigeerde — een correctie die dikwijls gewenst is bij de uitzending van kleurendiapositieven en kleurenfilms —, dan zouden kleurfouten optreden. In dit artikel wordt een nieuwe schakeling besproken, waarmee een regelbare gradatiecorrectie verkregen kan worden die afhangt van de lichtabsorptie door het filmmateriaal en die geen kleurfouten vertoont. Men kan de overbrengingskarakteristiek van het systeem elke gewenste gammawaarde tussen 1 en ca. 0,4 geven. Het is ook mogelijk de correctie te laten afhangen van de kleur in het beeld, zodat voor details met een bepaalde kleur de helderheidsvergroting relatief meer is dan voor andere kleuren, terwijl ook nu de kleurtoon ongewijzigd blijft.

2662: G. H. Jonker en W. Kwestroo: The ternary systems BaO-TiO_2-SnO_2 and BaO-TiO_2-ZrO_2 (J. Amer. Ceram. Soc. **41**, 390-394, 1958, no. 10).

Onderzoek van de ternaire systemen BaO-TiO_2-SnO_2 en BaO-TiO_2-ZrO_2 heeft geleid tot de ontdekking van twee nieuwe, tot het binaire systeem BaO-TiO_2 behorende, verbindingen. Deze verbindingen, $Ba_2Ti_5O_{12}$ en $Ba_2Ti_9O_{20}$, worden door geringe toevoegingen van SnO_2 of ZrO_2 gestabiliseerd. De bekende verbinding $BaTi_2O_5$ kan alleen uit de gesmolten faze worden verkregen en valt beneden 1300 °C uiteen in $Ba_2Ti_5O_{12}$ en $BaTiO_3$. Ternaire verbindingen werden niet gevonden. Elk der ternaire fazediagrammen kan worden verdeeld in een gebied met kleine en een gebied met grote diëlektrische verliezen. De grens tussen deze gebieden valt samen met een der lijnen van het fazediagram. In het artikel zijn tabellen met kristallografische gegevens over de nieuwe verbindingen opgenomen.

2663: F. A. Kröger: On the relation between non-stoichiometry and the formation of donor and acceptor centres in compounds (Phys. Chem. Solids **7**, 277-278, 1958, no. 2/3).

Als in een halfgeleidende verbinding de samenstelling afwijkt van de stoechiometrische (die door de eenvoudige chemische formule wordt uitgedrukt), kunnen donor- of acceptorcentra optreden. Men is veelal van mening dat dan elk atoom dat aanwezig is boven het aantal dat er volgens de stoechiometrie moet zijn, aanleiding geeft tot het optreden van één donor- of acceptorcentrum. Dat dit niet het geval behoeft te zijn, wordt in dit korte artikel aangetoond.

2664: J. S. van Wieringen: La résonance paramagnétique comme moyen d'étude en recherche verrière (Verres et Réfractaires **12**, 256-260, 1958, no. 5).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Na een korte uiteenzetting van de principes van paramagnetische resonantie en van de daarbij gebruikte apparatuur bespreekt de auteur de toepassing bij het onderzoek van de structuur van glas. Toepassing is mogelijk als het glas paramagnetisch is. Sommige glazen zijn van nature reeds paramagnetisch. Is dit niet het geval, dan kan het glas soms paramagnetisch gemaakt worden door bestraling met röntgenstralen. Vooral in dit laatste geval levert het onderzoek van de paramagnetische resonantie waardevolle gegevens over de structuur van de kleurcentra, die tevens zetel zijn van het paramagnetisme. Het onderzoek van de paramagnetische resonantie, dat reeds goede resultaten heeft geleverd bij het onderzoek van paramagnetische zouten, halfgeleiders en vrije organische radicalen, levert aldus ook voor het onderzoek van glas een belangrijk nieuw hulpmiddel.

2665: P. J. Papenhuyzen en P. Zijlstra: Une triode d'émission 10 kW pour télévision jusqu'à 220 Mc/s (Onde électr. **38**, 743-758, november 1958).

In het eerste deel worden de constructie en de elektrische eigenschappen beschreven van de zendtriodes TBW 6/20 (anode met water gekoeld) en TBL 6/20 (anode met lucht gekoeld). Door een kleine uitgangscapaciteit, een grote steilheid en een grote versterkingsfactor is de bandbreedte van ca. 12 MHz bereikt die nodig is voor het Franse televisiesysteem met 819 beeldlijnen. De vermogensversterking in roosterbasisschakeling is groot, nl. ca. 9. De reeds genoemde kleine uitgangscapaciteit, gecombineerd met een kleine uitgangszelfinductie, maakt toepassing in frequentieband III (tot 216 MHz) mogelijk. De buis is geconstrueerd met ringvormige aansluitingen voor de elektrodes die een gemakkelijke montage in een trilholte mogelijk maken. De katode heeft de vorm van een kooi en is vervaardigd van gethorieerd wolfraamdraad (een zg. maaskatode). Het tweede deel beschrijft een beproevingszender, waarin elke buis afzonderlijk op 216 MHz wordt beproefd. Met behulp van de buisafmetingen worden de afmetingen van de trilholte berekend. Deze kloppen goed met de afmetingen van de gebruikte trilholte. Zie ook Philips techn. T. **19**, 118-128, 1957.

2666: J. L. Meijering en C. J. M. Rooymans: On the olivine-spinel transition in the earth's mantle (Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. **B 61** 333-344, 1958, no. 5).

De dichtheid van de aardmantel verloopt tussen ongeveer 200 en 900 km diepte steiler dan met de compressibiliteit overeenkomt. Dit is door Bernal toegeschreven aan een omzetting van de structuur van het olivijn $(Mg,Fe)_2SiO_4$, één van de voornaamste bestanddelen van de aardmantel, in een dichtere structuur, met name de spinelstructuur. De behandeling van de mantel als een enkelvoudig silicaatsysteem (Vening Meinesz) blijkt onbevredigend te zijn. Daarentegen geeft de behandeling op basis van het binaire systeem Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4 een redelijk passend overgangstraject. Aannemelijk wordt gemaakt dat de overeenstemming nog verbetert als rekening wordt gehouden met de aanwezigheid van nog andere silicaten, zoals $MgSiO_3$.

2667: Th. J. de Man, E. J. ten Ham, J. R. Roborgh en N. Zwiep: Utilization of vitamin A from a stabilized dry preparation. Comparative experiments with chickens (Netherl. J. agricult. Sci. **6**, 237-244, 1958, no. 4).

Het is bekend dat het effect van een hoeveelheid vitamine A afhangt van de wijze waarop de vitamine is geprepareerd. In dit artikel worden proeven op kuikens beschreven waarbij het effect van een gestabiliseerd preparaat in droge vorm („Dohyfral Extra" A-235) werd vergeleken met het effect van een oplossing van de vitamine in visleverolie. (Gestabiliseerd wil zeggen dat het preparaat zo is samengesteld dat ontleding zo veel mogelijk wordt voorkomen.) De toediening geschiedde regelmatig en in kleine hoeveelheden, zoals dat ook in praktijkomstandigheden gebeurt. De preparaten werden door het voer gemengd of rechtstreeks in de bek gebracht. Als criteria voor het effect dienden: a) de groei, en b) de voorraadvorming van vitamine A in de lever. Voor beide criteria werd een methode uitgewerkt om de resultaten in kwantitatieve vorm te kunnen vastleggen. Bij proeven die tot doel hadden utilisatieverschillen tussen de twee preparaten, bij menging door het voer, te bepalen, werden steeds de dagelijkse voerporties pas op de dag van het gebruik met het vitaminepreparaat gemengd. Voor beide criteria leidden de resultaten tot de conclusie dat 1 internationale eenheid vitamine A in de vorm van „Dohyfral Extra" A-235 hetzelfde effect heeft als 1,3 internationale eenheden, opgelost in olie, zodat het droge preparaat 1,3× zo effectief is als de oplossing in olie. Om ook de invloed van de stabiliteit in het onderzoek te betrekken, werden proeven gedaan waarbij het preparaat 5 weken vóór het gebruik door het voer werd gemengd. Nu bleek het droge preparaat 4× zo effectief als de oplossing in olie. Oorzaak is dat het droge preparaat, bij menging door het voer, niet alleen een betere utilisatie bezit, maar tevens duurzamer is dan het oliepreparaat.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!